

**Experimentelle Untersuchungen zur
Bildung von Boraten
im Mg-reichen Milieu der marinen Evaporite**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

Vorgelegt von
M.Sc. Li Zhang
aus Chongqing, China

genehmigt von der Fakultät für
Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
08. Dezember 2011

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. N. Meyer

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. K. Mengel

Berichterstatter

Prof. Dr. K-J. Röhlig

Die Arbeit wurde im Fachgebiet Mineralogie, Geochemie, Salzlagerstätten
des Instituts für Endlagerforschung angefertigt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zur Bildungsmöglichkeit von Boraten und insbesondere von Boracit in Mg-reichen Lösungen durchgeführt unter Berücksichtigung der Zustände im Bergwerk Asse. Die grundlegende Fragestellung der Untersuchungen ist, ob und unter welchen Bedingungen Bor in Form einer festen Borat-Phase (z.B. Boracit) aus hochsalinaren Lösungen ausgefällt wird und als Komplexbildner die minoren Actiniden, die eventuell wegen der Zerstörung der Einlagerungsfässer durch Salzlösungszutritt aus den radioaktiven Abfällen mobilisiert worden sind, fixieren könnte. Solche Aussagen sind unter anderem für die Beurteilung der Langzeitsicherheit der Salzformation als Barriere im Endlager Asse und anderen Salzformationen von Bedeutung.

Die für die Untersuchungen verwendeten neun Basislösungen (c, D, E, H, I, K, Q, R, W) werden zur Abdeckung des Mg-reichen Teil des quinären Systems $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei Sättigung der Lösung an NaCl ausgewählt, weil Salzlösungen, die auf der 750m-Sohle in der Asse vorkommen und in anderen deutschen Salzstöcken zu erwarten sind, in diesem Bereich liegen. Da das in den im Bergwerk Asse eingelagerten Abfällen enthaltene Bor in Form von Na-Borat und Borsäure vorliegt, werden $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und H_3BO_3 als wichtigste Borate in den Untersuchungen zur Beurteilung des Polymerisationsverhaltens von Bor bei Reaktion mit Mg-reichen hochsalinaren Lösungen verwendet. Hierzu wurden Auflösungsversuche zur Löslichkeit des Boracits in unterschiedlichen Mg-reichen Salzlösungen, Keimbildungsversuche von Mg-Boraten auf Boracit, Eindunstungsversuche zur Bildung von Boraten bzw. von Boracit in Salzlösungen sowie Hydrothermalversuche durchgeführt.

Die Fällung von Boracit aus borhaltigen hochsalinaren Lösungen ist experimentell bei weniger als einem Jahr Laufzeit nicht möglich. Durch die Auflösungsversuche vom Boracit in hochsalinaren Lösungen ist zu erkennen, dass sich schon innerhalb von ca. 9 Wochen ein Gleichgewicht des Borgehalts eingestellt hat. In den Mg-reichsten Lösungen D und R beträgt die Borkonzentration ca. 17 ppm, in den Lösungen c und H sind nahezu 150 ppm Bor nachweisbar. Mit Abnahme des MgCl_2 -Gehalts der Lösung löst sich mehr Bor. Die natürlichen, vom Abfall unbeeinflussten Mg-reichen Lösungen der Asse haben Borkonzentrationen von 40 bis 2000 ppm (SCHMIDT, 2006).

Aus den Keimbildungsversuchen ist auch eine Boracitaufwachsung durch Einbringen von Keimen (50-100 mg) in Salzlösung nicht möglich. Durch Eindunstungsversuche von 25 g Borsäure in 500 ml Lösung R bei 37 °C konnte das Na-Borat Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ab der dritten Woche, das Mg-Borat Inderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) ab der fünften Woche im Bodenkörper gefunden werden. In Eindunstungsexperimenten mit 50 ml heissgesättigter H_3BO_3 -Lösung und 50 g Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bei 37 °C wurde Aksait ($\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) im Bodenkörper gefunden. Im Eindunstungsversuch ist also eine Hexapolymerisierung des Bors möglich, die vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Aksait bildet sich bevorzugt im neutralen pH-Bereich.

Bei hydrothermalen Versuchen mit 10 ml Lösung Q und 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ über 3 Tage bei 150 °C im Teflon-Tiegel wurde Ascharit ($\text{MgBO}_2(\text{OH})$) nachgewiesen. Zur Ermittlung der Auswirkung des alkalischen Milieus auf die Boracitbildung in hochsalinaren Lösungen wurde eine Reihe von Versuchen mit Aksait (mit Hydromagnesit aus Versuchsrückstand) und Lösung R unter Zugabe von unterschiedlichen Mengen NaOH (65 %) und KOH (43 %) bei pH-Werten von 7 bis 9 durchgeführt. Nur bei pH-Werten oberhalb von 9 konnte Ezcurrit ($\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden. Im Experiment mit KOH wurden keine Borate gefunden.

Die Boracitbildung in der Natur findet vermutlich diagenetisch in lokal begrenzten basischen Milieus statt, da eine schnelle synsedimentäre Bildung auf der Grundlage der hier durchgeführten Versuchen nicht nachgewiesen werden konnte.

Inhaltsverzeichnis

1 VORBEMERKUNGEN UND MOTIVATION.....	1
2 VERHALTEN DES BORS	3
2.1 BOR IN ABFÄLLEN VON KKW UND IN DER ASSE.....	3
2.1.1 <i>Bor in der Kerntechnik.....</i>	3
2.1.2 <i>Bor in den Abfällen im Endlager Asse</i>	3
2.1.3 <i>Bor in Lösungen innerhalb des Bergwerks Asse</i>	4
2.2 NATÜRLICHES VORKOMMEN DES BORS	9
2.2.1 <i>Systematik der Borate</i>	13
2.2.2 <i>Kontinentale Borate.....</i>	15
2.2.3 <i>Marine Borate.....</i>	16
2.3 BORACITBILDUNG	16
2.3.1 <i>Formelle Darstellung von Boracit</i>	16
2.3.2 <i>Natürliche Boracitbildung.....</i>	17
2.3.3 <i>Synthetische Boracitbildung</i>	18
3 ANALYTISCHE METHODEN.....	20
3.1 MASSENSPEKTROMETRIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-MS)...	20
3.2 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE (RDA).....	21
3.3 IONENCHROMATOGRAPHIE (IC).....	22
3.4 RAMAN-SPEKTROMETRIE	23
4. EXPERIMENTELLE ANSÄTZE UND ERGEBNISSE	24
4.1 AUSGANGSMATERIALIEN	24
4.1.1 <i>Salinare Lösungen im Jänecke-Dreiecke</i>	25
4.1.2 <i>Proben für die Experimente.....</i>	27
4.2 PH-WERTE VON BORAT-LÖSUNGEN.....	29
4.3 AUFLÖSUNGSVERSUCHE	34
4.4 KEIMBILDUNGSVERSUCHE	36
4.5 EINDUNSTUNGSVERSUCHE	40
4.6 HYDROTHERMALVERSUCHE	46
5 DISKUSSION.....	60
6 LITERATUR.....	65
7 ANHANG	72

1 Vorbemerkungen und Motivation

Bor ist mit 4.5 µg/g ein Spurenelement im Meerwasser. Es wird bei der Evaporation und Salzfällung nicht in Karbonat- und Chlorid- und nur zu einem geringen Anteil in Sulfat-Strukturen eingebaut. Dies ist kristallchemisch begründet. Es liegt daran, dass das Borat $[\text{BO}_3]^{3-}$ planar dreiwertig negativ und das $[\text{BO}_4]^{5-}$ tetraedisch fünfwertig negativ sind, in vielen Fällen jedoch beide Baueinheiten zusammen in gemeinsamen Ketten-, Schicht- und Gerüst-Strukturen auftreten. Damit passt das Molekül nicht auf den einfach negativen Cl^- -Platz, auch nicht auf den planaren Gitterplatz von $[\text{CO}_3]^{2-}$ oder den tetraedrischen Gitterplatz von $[\text{SO}_4]^{2-}$. Bei genügend hohem Bor-Angebot können sich dagegen eigene Bor-Mineralen unter geeigneten Bedingungen in marinen Salzlagerstätten bilden. Bekannt sind folgende Borat-Mineralen: in marinen Evaporiten Boracit, Ascharit, Aksait, Hydroboracit usw., in kontinentalen Evaporiten Ulexit, Borax, Kernit, Colemanit usw.

Im hochsalinaren Bereich ist das Vorkommen von Boracit und Ascharit an Kali- und Magnesium-Salze gebunden. Bei der Eindunstung des Meerwassers bis zur Sättigung des quinären Systems im Punkt R ist mit einer Borkonzentration von ca. 400 µg/g (im Punkt Q ca. 370 µg/g) zu rechnen. BRAITSCH (1962) hielt es für wahrscheinlich, dass Boracit erst nachträglich aus Porenlösungen, evtl. über metastabile Zwischenstufen, abgeschieden wurde. Darüber hinaus sind die Staßfurtit- (und Ascharit-) Konkretionen nach BRAITSCH (1962) sekundär, diagenetisch, entstanden. TRÖGER (1969) war ähnlicher Meinung: Der Boracit bildet sich kaum primär bei der Eindunstung, sondern erst in der (früh)-diagenetischen Phase aus metastabilen Magnesiumboraten.

Die Konzentration von Bor in natürlicher Lösung mit einer chemischen Zusammensetzung in der Nähe vom Punkt R im quinären System beträgt ca. 40 bis 2000 µg/g (SCHMIDT 2006), z. B. im Salzbergwerk Asse. Damit können Borat-Anionen potentielle Liganden für die minoren Actiniden Neptunium, Americium und Curium sein. Diese kommen in mittel- und hochradioaktiven Abfällen vor. Abgeschätzt beträgt das Inventar solcher Radionuklide in Einlagerungskammer 12 auf der 750m-Sohle des Endlagers Asse ca. 415 g ^{237}Np , 38.8 g ^{241}Am (auch eine geringe Menge ^{242}Am - ^{243}Am) und noch etwas ^{243}Cm - ^{246}Cm (DIBBERN 2010). In der Asse wurden außer den radioaktiven Abfällen auch chemische Abfälle aus der Kernenergienutzung und vor allem aus der Wiederaufarbeitung eingelagert. Es kommen ca. 200 t Bor in Form von Boraten (Na-Borate) und Borsäure in den

eingelagerten Fässern vor. Bei Einlagerung von radioaktiven Abfällen in Salzformationen steht für austretende Actiniden Bor in hochsalinaren Lösungen als Komplexbildner zur Verfügung. Damit wäre ein Transport von minoren Actiniden durch hochsalinaren Lösungen möglich. Falls Fässer mit radioaktiven Abfällen und Fässer mit borhaltigen Abfällen durch hochsalinare Lösungen zerstört werden, können sich z. B. $\text{NpO}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH}_2)]$ (WANG *et al.* 2010) oder $\text{Am}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (POLINSKI *et al.* 2011) bilden; dadurch würde die Transportmöglichkeit der Radionuklide in der hochsalinaren Lösung vermindert.

In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob das Bor als feste Borat-Phase aus der Lösung ausgeschieden wird, damit die Mobilisierung von Transuranen gegebenenfalls durch ausgefällte Borate, die mit entsprechend niedrigen Bor-Gehalten in den koexistierenden Lösungen einhergehen, vermindert werden kann. Es soll in dieser Arbeit insbesondere geprüft werden, ob sich in Mg-reichen Lösungen Boracit oder Ascharit bildet, weil dies die beiden häufigsten Mg-Borate sind. Um das zu überprüfen, werden die Mg-reichen Lösungen R, Q, E, D, K, I und W (auch H und c am Rand des quinären Systems) mit Bor angereichert und im Temperaturbereich von 25 bis 65 °C experimentell untersucht. Schließlich werden noch Hydrothermalversuche bei bis 180 °C durchgeführt, weil dies die maximal erreichbare Temperatur in Salzformationen ist.

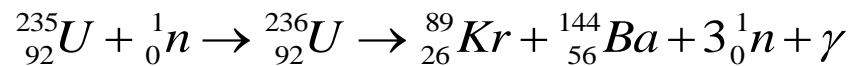
In dieser Arbeit wird als Dezimaltrennzeichen der Punkt verwendet.

2 Verhalten des Bors

2.1 Bor in Abfällen von KKW und in der Asse

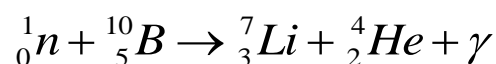
2.1.1 Bor in der Kerntechnik

Der Atomkern des ^{235}U wird mit einem langsamen (thermischen) Neutron bestrahlt. Durch die Neutronenaufnahme entsteht ein kurzlebiger Kern von ^{236}U , anschließend spaltet sich dieser in zwei auseinanderfliegende Kerne. Dabei wandelt sich die Bewegungsenergie in Wärme um (VOLKMER, 2003). Die Spaltung des ^{235}U kann unterschiedliche Spaltprodukte ergeben, wie z. B.:



Da Bor eine hohe Neutronenabsorptionsfähigkeit hat, wird es in der Kerntechnik in Form von Boraten und Borsäure zur Steuerung der Kernspaltung verwendet. Steuerstäbe enthalten hauptsächlich Borverbindungen und Cadmium. Darüber hinaus wird Bor in Form von Borsäure zur Regulierung des Neutronenflusses dem Kühlwasser von Druckwasserreaktoren zugesetzt.

Durch den Einfang des im Reaktor entstehenden thermischen Neutrons spaltet sich ^{10}B in ${}^7\text{Li}$ und He . Dadurch wird die Kettenreaktion unterbrochen bzw. gesteuert. Der Prozess der Neutronenabsorption wird durch folgende Formel beschrieben:



Die borsäurehaltigen Verdampferskonzentrate wurden durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert. Dadurch entstanden Na-Borate. Durch Trocknung wurden die Borsäure und die Na-Borate kristallisiert bzw. verfestigt und waren damit zur Endlagerung bereit.

2.1.2 Bor in den Abfällen im Endlager Asse

Die in der Schachanlage Asse eingelagerten schwach- und mittelradioaktiven Abfälle stammen von folgenden Verursacher-/Ablieferergruppen (BUCHHEIM *et al.* 2004):

- Forschungseinrichtungen

- Betrieb der Kernkraftwerke (Druck- und Siedewasserreaktoren)
- Kerntechnische Anlagen
- Sonstige Ablieferer, z. B. Bundeswehr

Ca. 16 % der insgesamt eingelagerten Abfallgebinde in der Asse sind Verdampferkonzentrate (VDK), welche beim Betrieb von Druckwasserreaktoren (DWR) und Siedewasserreaktoren anfallen.

Das in den Abfallgebinden in der Asse in 12 Kammern endgelagerte Bor (Trockensubstanz) entspricht mit 210.5 Tonne ca. 0.24 % der gesamten Abfälle. Allein in der Kammer 12 auf der 750m-Sohle sind ca. 35 Tonnen VDK(DWR) vorhanden, fast die Hälfte (15 Tonnen) davon ist Borsäure. Etwa 10 Tonnen hiervon entfallen auf durch Verdampfung getrocknete flüssige Abfälle, ca. 5 Tonnen auf mit Bindemittelmatrix verfestigte flüssige Abfälle.

Tabelle 2.1: Die Massen der Verdampferkonzentrate und der Borsäure/Borate von schwachradioaktiven Abfällen in der Asse und in Kammer 12 (BUCHHEIM *et al.* 2004 mit ^[B] und DIBBERN, 2010 mit ^[D])

Stoffinventar der Asse			
Stoffgruppen	Gesamt (t)	Kammer 12 (t)	davon Borsäure in Kammer 12 (t)
VDK (SWR)	21.1 ^[B]	1.0 ^[D]	
VDK (DWR)	405.1 ^[B]	23 ^[D]	10.014 ^[D]
		12 ^[D]	4.995 ^[D]
Borsäure/Borate	210.5 ^[B]		15.009

In Kammer 12 lagern insgesamt etwa 7500 Fässer, die schwachradioaktive Abfälle enthalten. Die Kammer wurde nach der Einlagerungskampagne 1978 verschlossen. Seitdem treten Lösungen mit den Radionukliden ³H und ¹³⁷Cs aus der Kammer aus. Die Lösungen sind sehr MgCl₂-reich, die Radionuklide stammen aus dem Inventar der Abfallgebinde. Die Lösungen stammen vermutlich aus dem Versatz der alten Kaliabbau.

2.1.3 Bor in Lösungen innerhalb des Bergwerks Asse

In den Jahren ab 1991 wurde kontaminierte Salzlösung, welche sich vor Einlagerungskammer 12 auf der 750m-Sohle befand und in Abbildung 2.1a und 2.1b markiert ist, gefunden. Darin gibt es eine hohe Belastung an ¹³⁷Cs und ³H. Der

Bericht „Bewertung des Kenntnisstandes zum Stoffinventar der Kammer 12/750 der Schachanlage Asse und Hinweise zur Verbesserung der Aussagequalität“ (DIBBERN, 2010) befasst sich mit der Untersuchung des Sumpfs vor der Kammer. Neben sehr geringen Mengen von Kobalt und Uran wurden mehrere nicht radioaktive, jedoch chemisch relevante Stoffe untersucht, z. B. Bor, Blei und Mangan. Sie können auch, wenigstens teilweise, aus den eingelagerten Abfällen stammen und durch auftretende Salzlösungen mobilisiert worden sein.

Nach dem bisherigen Stand chemischer und isotopengeochemischer Untersuchungen werden die auf der Sohle eingedrungenen Lösungen in drei Lösungsgruppen untergliedert (nach MENGEL, 2009):

Tabelle 2.2: Lösungsgruppen im Bergwerk Asse nach MENGEL (2009).

Gruppen	Herkunft
1	Deckgebirgslösungen , entweder kaum verändert oder durch Kontakt mit Versatz modifiziert auf der 750m-Sohle angekommen
2	MgCl ₂ -reiche Restlösungen aus Meerwasser-Eindunstung vorhanden, und Reaktionslösungen durch Reaktion mit Versatz und/oder Flöz
3	<div> <div>Technogene Lösungen</div> <div> aus dem Altversatz aus dem Betrieb sowie aus dem Einlagerungsbetrieb/ den Abfallgebinden </div> </div>

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Lösung vor Einlagerungskammer 12 zeigt, dass sie nicht aus Deckgebirgslösung stammt (MENGEL & LENNARTZ, 2008), sondern aus dem in der Abbildung blau markierten Bereich, also dem alten Kaliabbau-Feld kommt, und durch den anstehenden Carnallit migriert ist. Das andere Lösungsvorkommen auf der ganzen 750m-Sohle wird nach den chemischen Untersuchungen hinsichtlich seiner Herkunft als ehemalige Deckgebirgslösung interpretiert. Das heißt, dass ein Teil des gesamten Bors auf der 750m-Sohle (z. B. Lösungen vor Einlagerungskammer 4,10) aus Versatz und Deckgebirge stammt. Der größte Anteil des Bors im Sumpf vor Kammer 12 stammt dagegen vermutlich lediglich aus technogener Lösung bzw. Altversatz und den Abfällen.

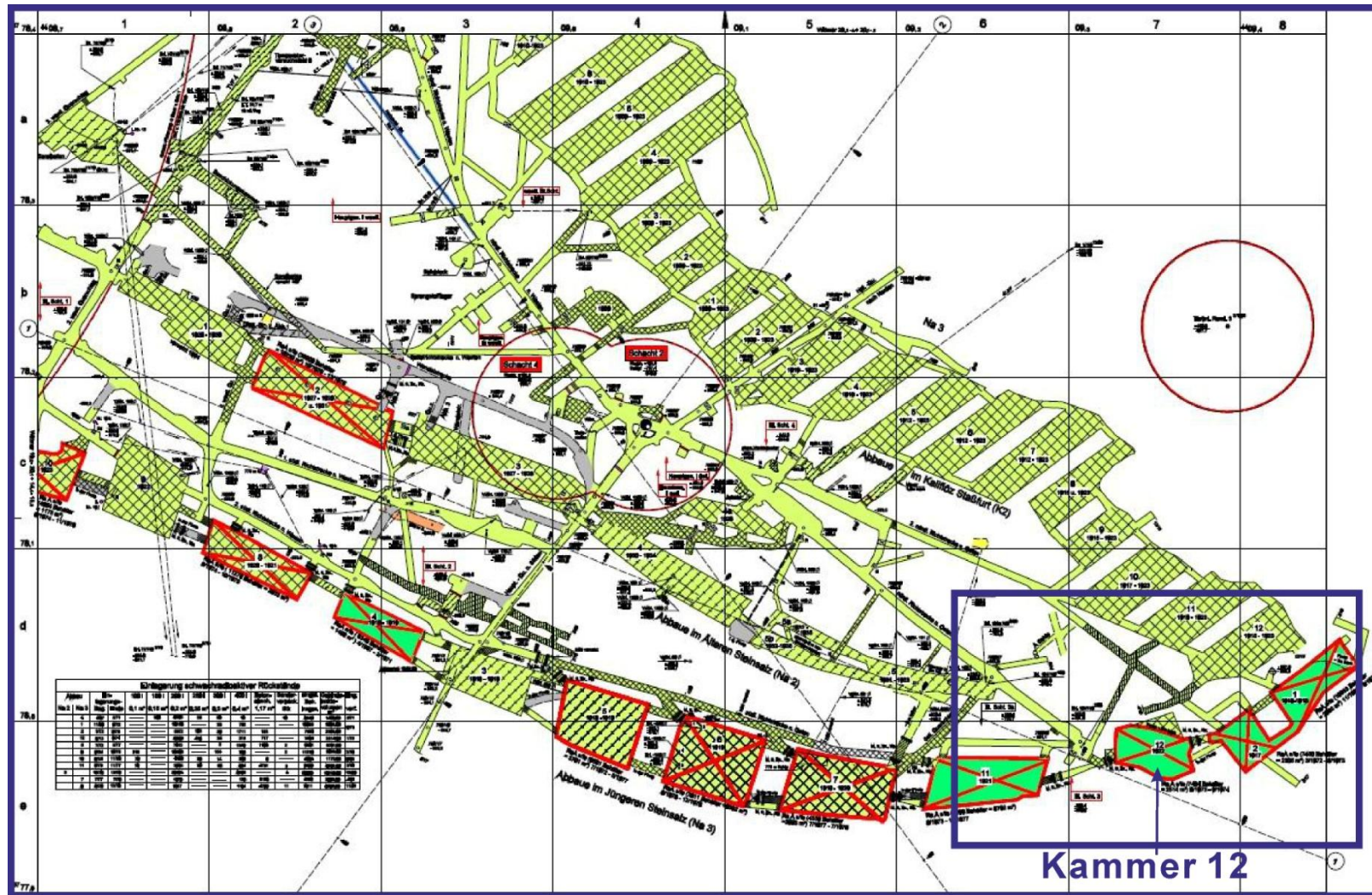


Abbildung 2.1a: Grundriss der 750-m-Sohle des Bergwerks Asse, östlicher Bereich. Der Ausschnitt rechts unten zeigt die Lage der Einlagerungskammer 12 (siehe auch Abb. 2. 1b) (Herkunft der Abbildung: pers. Mitt. MENGEL 2010).

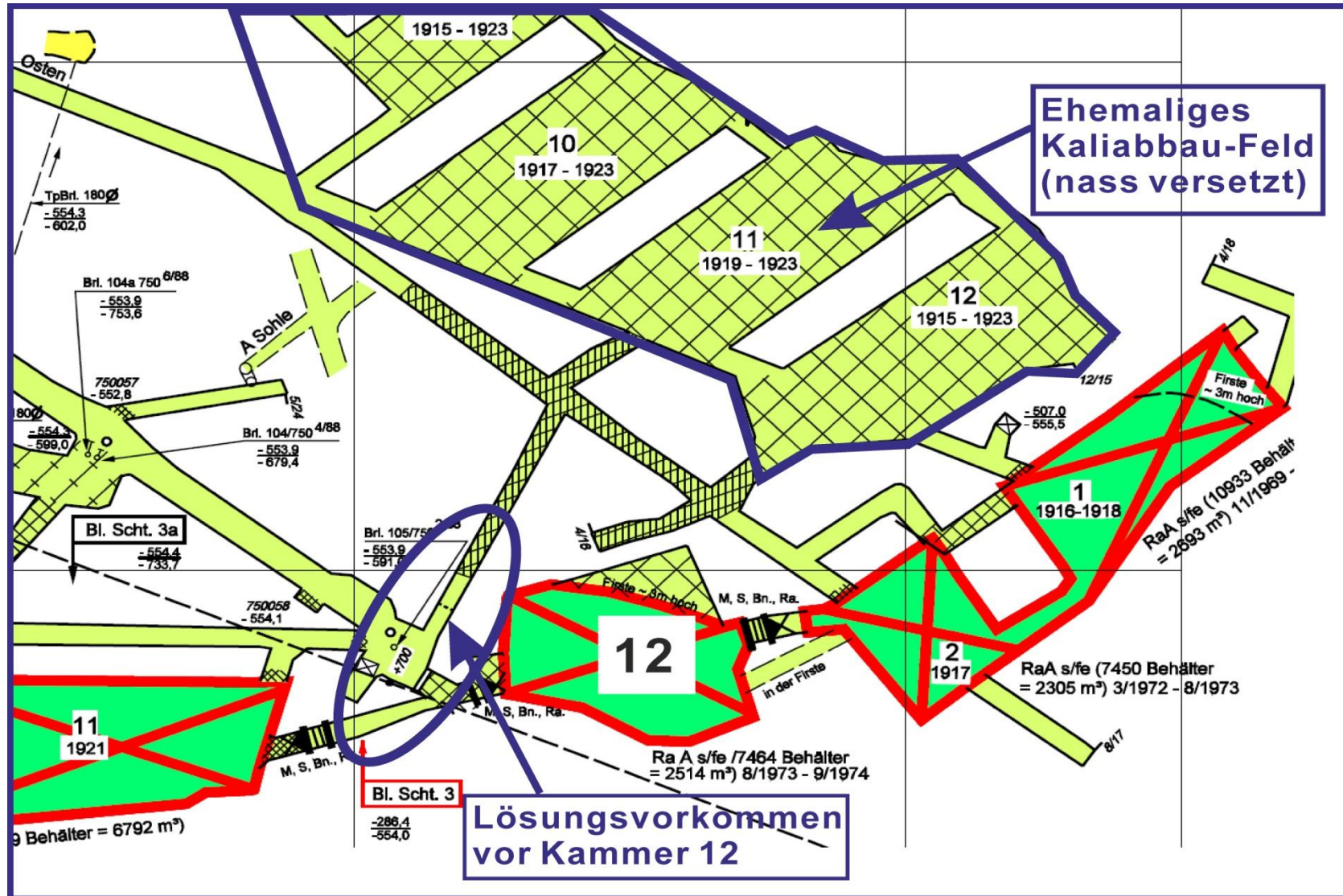


Abbildung 2.1b: Ausschnitt des Sohlenrisses der 750-m-Sohle im Bereich der ELK 12 mit Lage von Kaliabbau Feld sowie Lösungsvorkommen vor Kammer 12 als blau markierte Bereiche (Herkunft der Abbildung: pers. Mitt. MENGEL 2010).

Tabelle 2.3: Hauptkomponenten, Br, Rb und B in Zutrittslösungen auf der 658 m-Sohle und Lösungen auf der 750 m-Sohle. Die Messwerte der Asse sind den Angaben von MENGEL *et. al.* (2008) entnommen. Die Brom-, Rubidium- sowie Bor-Verteilung basiert für Q und R auf Berechnungen für 25 °C mit den Daten der Gleichgewichtslösungen des quinären Systems NaCl-KCl-MgCl₂-Na₂SO₄-H₂O unter MgSO₄-Verarmung bei Sättigung an NaCl nach MATTENKLOTT (1994) und BRAITSCH (1962). MW: Meerwasser bei beginnender Halit-Sättigung.

	MW	Q	R	658m Sohle	12/ 750m	Messstellen Kammer 4/8			Reichert Sümpfe
						L2	L3	L4	
				Gew. %					
Na	2.11	0.77	0.40	8.64	0.37	5.77	0.41	0.96	0.2
K	0.10	1.71	0.52	0.19	0.34	1.04	0.32	1.26	0.1
Ca	0.02	0	0	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Mg	1.29	6.70	7.82	0.72	7.76	2.92	7.48	6.52	8.21
Cl	5.03	20.9	22.3	15.4	21.7	16.6	20.9	19.6	22.5
SO₄	1.82	1.89	2.23	0.52	2.37	2.4	2.23	2.99	2.18
				ppm					
Br	540	4850	5683	226	3632	1608	3872	2551	2989
Rb	1	7.86	0.78	1.29	2.04	9.58	0.79	6.84	2.27
B	37	370	428	17	74.1	36.3	125	51	72

Das Kaliabbaufeld wurde nach dem Auffahren 1923 mit nassen Rückständen versetzt und die Kammer 12 befindet sich nur 30 Meter südlich von diesem Feld. Im Laufe der Zeit wird die Lösung durch Konvergenz ausgepresst und erreicht langsam die Stelle vor Kammer 12. Nach MENGEL (2009) stammen die Lösungen im gesamten Bereich vor Einlagerungskammer 12 auf der 750m-Sohle nicht aus weit migrierten Lösungen des nordwestlichen Kaliabbaufeldes, sondern kommen aus dem Versatz der östlichen Kaliabbaue der 750m- sowie der 725m-Sohle.

Die Messung der bei Kammer 12 auftretenden Lösungen hat 74 ppm Bor ergeben. Dieser Messwert entspricht etwa dem vierfachen der am Lösungsbecken auf Höhe der 658m-Sohle ermittelten 17 ppm (MENGEL & LENNARTZ, 2008). Im Gegensatz zum Messwert bei Kammer 12/750 sind bei Kammer 4/750 36-100ppm, bei Kammer 8/750 50-125ppm und bei Kammer 10/750 14 ppm Bor nachweisbar. Nach dem Bericht (DIBBERN, 2010) kann damit gerechnet werden, dass etwa 20 bis 25 % des Bors aus den getrockneten VDK und 10 bis 12 % des Bors aus den verfestigten VDK-DWR ausgelaugt wurden.

Es ist zu überprüfen, ob ein Teil des Bors in Form von Boraten in den MgCl_2 -reichen Lösungen ausfällt und wieder in den Salzen zurückgehalten werden könnte. Um zu überprüfen, ob und unter welchen Bedingungen (z. B. Temperatur, Ausgangsmilieu) sich das ausgelaugte Bor als Borat, möglicherweise als ein Mineral wie Boracit $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ (da Boracit in Mg-reicher Lösung vorkommt) bildet, werden die in Kapitel 4 aufgelisteten Untersuchungen zur Überprüfung der Annahme durchgeführt.

2.2 Natürliches Vorkommen des Bors

In der Natur kommt Bor nicht in elementarer Form vor, sondern tritt lediglich in Sauerstoffverbindungen auf. Es ist in den Sedimentgesteinen der kontinentalen Kruste mit über 200 ppm hoch angereichert. Neben den Hauptkomponenten wie z. B. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} enthält das Meerwasser als Spurenelement das Bor als BO_3^{3-} . Bor ist im Meerwasser mit 4 bis 5 ppm enthalten (GARRETT, 2005), nach Angabe von SMITH *et al.* (1995) liegt es bei 4.5 ppm. In Tabelle 2.4 stehen einige Bor-Konzentrationen von häufigen Gesteinen der Erdkruste.

Tabelle 2.4: Zu Geochemie des Bors. OKK: obere kontinentale Kruste. MW: Meerwasser. FW: Flusswasser. MORB: Mittelozeanische Rücken-Basalte.

Geochemie des Bors			
	B (Einheit)		Quelle
Granit	6.6	ppm	GAO <i>et al.</i> (1998)
MORB	0.5	ppm	GAO <i>et al.</i> (1998)
OKK	15	ppm	RUDNICK <i>et al.</i> (2004)
Tonalit	5.1	ppm	GAO <i>et al.</i> (1998)
Mafische Vulkanite	11	ppm	GAO <i>et al.</i> (1998)
Carbonat	21	ppm	GAO <i>et al.</i> (1998)
Meerwasser	4.5	ppm	SMITH <i>et al.</i> (1995)
Flusswasser	10	ppb	LI (1982)

Das Bor kommt hauptsächlich in Tonsteinen (s. Tabelle 2.5), Anhydriten, Carnallititen sowie Kali- und Magnesiumsalzen vor, z. B. als Boracit. Aus Tabelle 2.5 erkennt man, dass Tonminerale und eventuell Anhydrit die wichtigsten Borträger in Salzlagerstätten sind, Halit enthält wenig Bor (bis maximal 50 ppm Bor im Z2). Die Borkonzentrationen im Z2 sind um etwa 1-2 Größenordnungen höher als in den anderen Zechsteinfohlen. Dafür kann es unterschiedliche Gründe geben: Erstens ist ein Teil der wegen Salzabscheidung mit Bor angereicherten Restlösung aus dem Z1

auch im Z2 enthalten, zweitens ist auch eine Zufuhr von Bor aus kontinentalen Zuflüssen nicht auszuschließen (D'ANS & KÜHN, 1960).

Tabelle 2.5: Borgehalte der unterschiedlichen Sedimente in marinen Lagestätten in Deutschland (Z1: Werra-Folge, Z2: Staßfurt-Folge, Z3: Leine-Folge, Z4: Aller-Folge), nach GARRETT 2005.

Zechsteinsalinare					
	B ppm				Quelle
	Z1	Z2	Z3	Z4	
Saline Tonstein	-	300-700	1000-2200	230-500	HARDER (1959)
Kali- und Magnesiumsalze	0.?	100-2000	-	-	BRAITSCH (1962)
	-	0.-60	-	-	HARDER (1959)
Schiefer	300	670-2000	1600	500	GARRETT (2005)
Calcit	10	-	-	-	HARDER (1959)
Dolomit (durchschn.)	20	70	-	-	HARDER (1959))
Anhydrit	1-70	100-500	24-90	3-80	HARDER (1959)
durchschn.	20-25	200	50-60	40	
Halit	5	50	3	10	HARDER (1959)
Hartsalz	-	10-2000	-	-	HARDER (1959)
durchschn.	-	600	-	-	HARDER (1959)
Carnallit	-	500-2000	-	-	HARDER (1959)

Das im Zechstein am häufigsten vorkommende Borat ist Boracit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$). Die vergleichsweise großen Boracitkristalle existieren hauptsächlich im Z2, können aber auch im Z1 gefunden werden. Das zweithäufigste im Zechstein vorkommende Borat ist Ascharit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Man kann es häufig im Z1 und Z2 finden, es ist wesentlich in Halit, Carnallit und Anhydrit eingeschlossen.



Abbildung 2.2: Boracit-Mineral (Herkunft: Lüneburg, Deutschland).



Abbildung 2.3: Ascharit-Mineral (Herkunft: Vikersund, Norwegen)

In kontinentalen Evaporiten reichert sich Bor in Salzlösungen an. Die Borgehalte in Salzseen in Tibet- und der Qinghai-Provinz betragen bis 1759 ppm (nach SUN *et al.* 1993; LIU *et al.* 2000, siehe Tabelle 2.6, Die Lage der kontinentalen Salzseen siehe Abbildung 2.4). Im Vergleich zum Wert im Meerwasser ist der Borgehalt in kontinentalen Salzlösungen um etwa 2-3 Größenordnungen höher. Neuere isotopengeochemische Untersuchungen (VENGOSCH *et al.* 1992) bestätigen älteren Annahmen und Beobachtungen: kontinentale Evaporite lassen sich anhand von $\delta^{11}\text{B}$ -Werten aus nicht marinen Lösungen (d. h. Verwitterungslösungen) ableiten. Kontinentale Evaporite weisen das leichteste $\delta^{11}\text{B}$ auf und lassen sich dadurch deutlich von den schwereren marinen Evaporiten abgrenzen. Insgesamt fraktioniert das ^{11}B bevorzugt in die wässrige Phase mit entsprechend leichteren Festkörpern (siehe Abbildung 2.5).

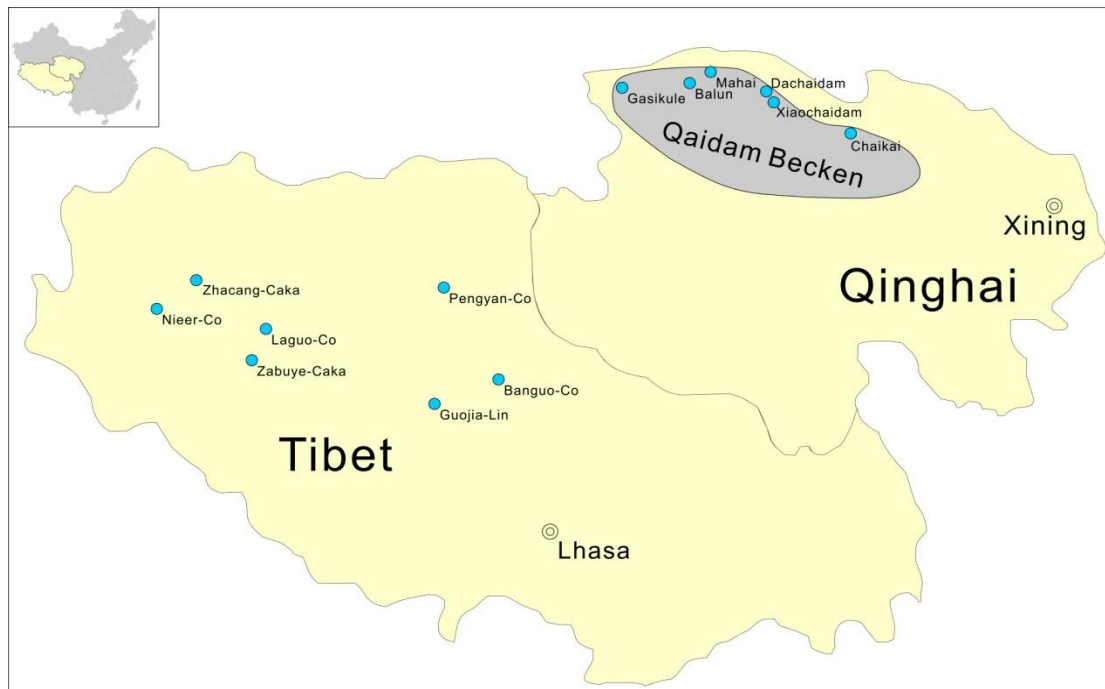


Abbildung 2.4: Karte der kontinentalen Seen mit hohem Borgehalt in Tibet und im Qaidam-Becken in China (die Lage des Qaidam-Beckens ist nach VENGOSCH *et al.* 1995 dargestellt).

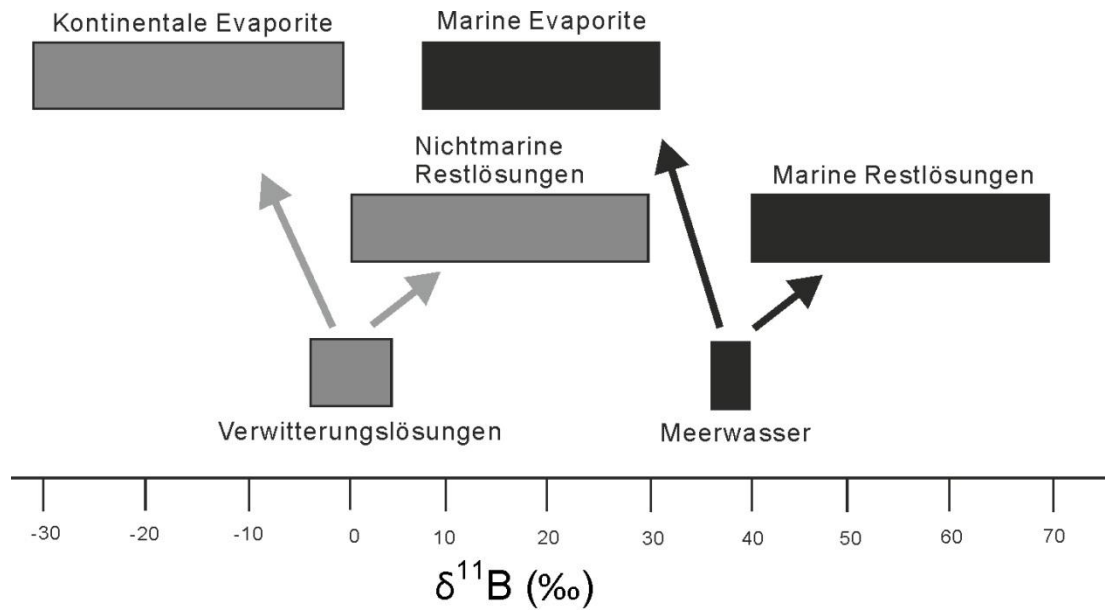


Abbildung 2.5: Verteilung der Borisotope als $\delta^{11}\text{B}$ in Evaporit-Formationen von marinen und nichtmarinen Restlösungen und Evaporiten in Bezug nach VENGOSCH *et al.* 1992.

Tabelle 2.6: Borgehalte in unterschiedlichen kontinentalen Seen in Tibet (nach SUN *et al.* 1993) und im Qaidam-Becken (Qinghai) (LIU *et al.* 2000) in China.

Borkonzentrationen in Salzseen in China					
	B (ppm)	pH		B (ppm)	pH
Nieer-Co	1128	7.6	Qaidam-Becken		
Xia-Caka	770	8.4	Gasikule	102	7.1
Zabuye-Caka	1759	9.1	Mahai	163	8.0
Zhacang-Cake	480	8.0	Balun	10	6.5
Laguo-Co	655	7.4	Xiaochaidam	286	8.1
Guojialin	1539	8.8	Dachaidam	404	7.8
Pengyan-Co	709	9.0	Chaikai	15	7.7
Banguo-Co	670	8.6			

2.2.1 Systematik der Borate

Strukturell gesehen bilden planare $[\text{BO}_3]$ -Komplexe und tetraedrische $[\text{BO}_4]$ -Komplexe gemeinsam die Borate (RÖSLER, 1980). Bei der Bildung der Kristallgitter werden kleine dreiwertige Kationen, z. B. Al^{3+} , Fe^{3+} und Mn^{3+} , bevorzugt. Verbindungen mit kleinen zweiwertigen Kationen (Mg^{2+} , Fe^{2+}) sind auch bekannt. Darüber hinaus können große Kationen wie z. B. Ca^{2+} und Na^+ auch in Boraten

gebunden werden, treten jedoch im marinen Evaporit-Umfeld nur bei wasserhaltigen Boraten auf (BETECHTIN, 1971).

Je nach den Kationen sind Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Rubidium- (sowie Cäsium-), Beryllium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumborate zu unterscheiden. Nach CHRIST *et al.* (1977) und STRUNZ (1997) lassen sich die Borate aufgrund der Anzahl der Boratome im Strukturgitter als Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptaborate klassifizieren.

Je nachdem, ob und wie sich die Verbindungen von $[\text{BO}_3]$ -Komplexen und/oder $[\text{BO}_4]$ -Komplexen bilden, können folgende verschiedene räumliche Anordnungen auftreten (HELLER, 1970 und OKRUSCH *et al.* 2009):

- Das Anionenmolekül besteht aus einem isolierten Polyeder wie z. B. $[\text{BO}_3]^{3-}$ (s. Abbildung 2.6-a), $[\text{BO}_4]^{5-}$ (s. Abbildung 2.6-b), $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (s. Abbildung 2.6-c). Dies könnte auch als Inselborat-Struktur bezeichnet werden.
- Kettenborat-Struktur mit eindimensionalen Ketten, wie z. B. $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ (s. Abbildung 2.3 -d) usw.
- Schichtborat-Struktur mit zweidimensionalen Schichten, wie z. B. $[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$ usw.
- Gerüstborat-Struktur bzw. Raumnetzstrukturen mit dreidimensional verknüpften Gerüsten, wie z. B. $[\text{B}_7\text{O}_{13}]^{5-}$, $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ usw.

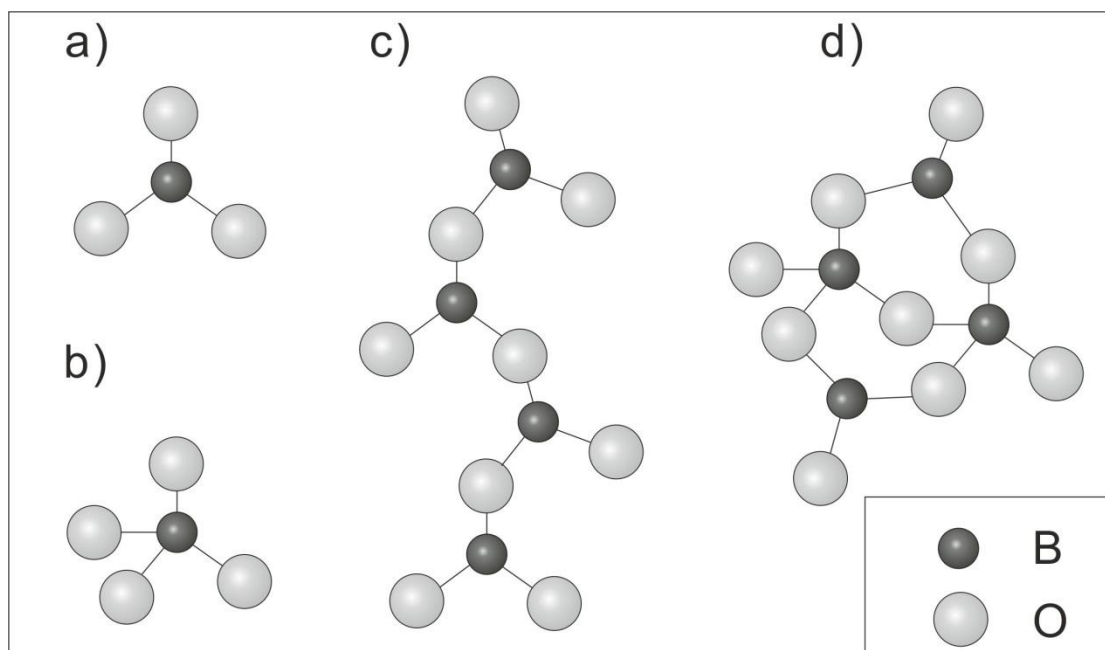


Abbildung 2.6: Struktureinheiten der Borate.

a), b) und c) sind nach RÖSLER (1980) dargestellt. d) stammt aus STRUNZ (2001).

2.2.2 Kontinentale Borate

Tabelle 2.7: Die wichtigsten kontinentalen Borate. Abkürzung VK: Vorkommen, sortiert nach dem Polymerisierungsgrad. EV: Evaporation. DG: Diagenese

Einheit	Mineral	Formel	Struktur	VK	Quelle
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	Inyoit	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Insel	EV,DG	[1]
	Meyerhofferit	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Insel	EV,DG	[2]
	Kurnakovit	$\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Insel	EV,DG	[3]
$[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$	Colemanit	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV,DG	[4]
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	Tincalconit	$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV,DG	[5]
$[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]^{2-}$	Kernit	$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV,DG	[6]
$[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$	Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV,DG	[7] [H]
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]^{3-}$	Ulexit	$\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gerüst	EV	[8]
$[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$	Tunellit	$\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Schichten	DG	[9]

Quellen: [1] CLARK *et al.* (1964), [2] BURNS & HAWTHORNE (1993b), [3] CORAZZA (1974), [4] LEVY & LISENSKY (1993a), [5] POWELL *et al.* (1991), [6] COOPER *et al.* (1973), [7] SCHINDLER & HAWTHORNE (1998), [8] GHOSE *et al.* (1978), [9] BURNS & HAWTHORNE (1994). [H] Handbook of Mineralogy.

Die kontinentalen Borate bilden sich meistens in ariden Gebieten durch Verdunstung von Salzseen, bei denen kein Wasser abfließen kann und deshalb keine Salze durch Wasser abtransportiert werden können. Die wichtigsten kontinentalen Borate nach OKRUSCH & MATTHES (2009) sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Borax tritt zusammen mit Kernit, Ulexit und Colemanit in kalifornischen Lagerstätten auf. Darüber hinaus wurden auch einige Borate in kontinentalen Salzlagerstätten gefunden, z. B. Kurnakovit und Inyoit im Zhacang Salt Lake in China (YU *et al.* 2001), Tincalconit, Tunellit sowie Meyerhofferite in der U.S. Borax Boron Mine in Kalifornien (MORGAN *et al.* 1969).

Im Gegensatz zu der obengenannten Tabelle sind Kernit und Ulexit jedoch im Gips mariner Formationen im Donezbecken (Unteres Perm) in Russland gefunden worden (nach ZARITSKIY, 1965). Auch Colemanit kommt eingeschlossen in Gips in der Inder-Borat-Lagerstätte in Kazakhstan (BRAITSCH, 1971) sowie in der Salt-Springs Evaporit-Lagerstätte in Nova Scotia in Kanada vor, daher werden sie auch nach GARRETT (2005) als marine Borate bezeichnet.

2.2.3 Marine Borate

Tabelle 2.8: Die wichtigsten marinen Borate. Abkürzung VK: Vorkommen, sortiert nach dem Polymerisierungsgrad. HT: Hydrothermal.

Einheit	Mineral	Formel	Struktur	VK	Quelle
$[\text{B}(\text{OH})_3]$	Sassolit	$[\text{B}(\text{OH})_3]$		EV	[1]
$[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$	Pinnoit	$\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$	Insel	EV	[2]
$[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]^{3-}$	Szaibelyit	$\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$	Insel	EV, HT	[3]
	Ascharit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Insel	EV, HT	[3]
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	Inderit	$\text{Mg} [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Insel	EV, DG	[4]
$[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$	Hydroboracit	$\text{CaMg}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV, DG	[5]
$[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]^{4-}$	Fabianit	$\text{Ca} [\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$	Schichten	EV, DG	[6]
$[\text{B}_5\text{O}_9]^{5-}$	Heidornit	$\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{B}_5\text{O}_9](\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gerüst	EV, DG	[7]
$[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]^{2-}$	Ezcurrit	$\text{Na}_2 [\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ketten	EV, DG	[8]
$[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]^{3-}$	Probertit	$\text{NaCa} [\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ketten	DG	[9]
$[\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_8]^{2-}$	Ameghinit	$\text{Na}_2 [\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_8]$	Gerüst	EV	[10]
$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$	Mcallisterit	$\text{Mg} [\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	Gerüst	EV	[11]
	Aksait	$\text{Mg} [\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gerüst	EV	[12]
	Admonitit	$\text{Mg} [\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	Gerüst	EV	[13]
$[\text{B}_7\text{O}_{13}]^{5-}$	Boracit	$\text{Mg}_3[\text{B}_7\text{O}_{13}]\text{Cl}$	Gerüst	EV, DG	[14]

Quellen: [1] ZACHARIASEN (1954), [2] KROGH-MOE (1967), [3] TAKÉUCHI & KUDOH (1975), [4] CORRAZA (1976), [5] SABELLI & STOPPIANI (1978), [6] KONNERT *et al.* (1970), [7] ENGELHARDT *et al.* (1956), [8] HURLBUR & ARISTARAIN (1967), [9] MENCHETTI *et al.* (1982), [10] DAL NEGRO *et al.* (1975), [11] DAL NEGRO *et al.* (1969), [12] DAL NEGRO *et al.* (1971), [13] WALENTA (1979), [14] SCHINDLER & HAWTHORNE (1998).

Einige marine Kalisalzlagerstätten, in denen eine ganze Reihe mariner Borate gefunden wurde, z. B. im deutschen Zechstein (Z1 bis Z4), sowie ein paar russische Lagerstätten haben außergewöhnlich hohe Konzentrationen an Bor. In der Tabelle 2.8 sind hauptsächlich die im deutschen Zechstein vorkommenden marinen Borate (BRAITSCH, 1971) aufgeführt.

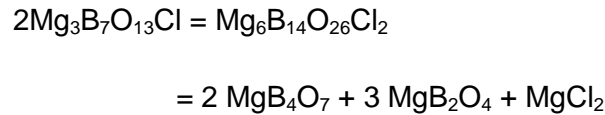
2.3 Boracitbildung

2.3.1 Formelle Darstellung von Boracit

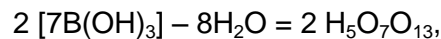
Die Boracit-Gruppe hat die allgemeine Formel: $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{A}$. M steht in den natürlichen Boraciten für Mg, Mn und Fe (SCHMID, 1964), A für Cl, I oder Br. D'ANS *et al.* (1957)

führten aus, dass sowohl im natürlichen als auch im synthetischen Boracit das Chlor durch (OH) ersetzt werden könnte.

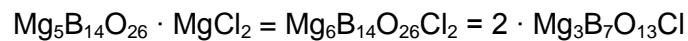
Die chemische Formel von Boracit kann wie folgt umgeformt werden:



Es könnte sich auch formell wie folgt aus Borsäure (B(OH)_3) entwickeln:



2 H_5 kann durch Mg_5 ersetzt werden und in Verbindung mit MgCl_2 ergibt sich:



2.3.2 Natürliche Boracitbildung

Boracit kommt in Salzlagerstätten mit Carnallit, Sylvin, Gips, Anhydrit sowie anderen Salzmineralen wie Kieserit, Kainit und Epsomit vor. Insgesamt konnte Boracit an rund 50 Fundorten (<http://www.mindat.org/min-721.html>) weltweit nachgewiesen werden. Durch Bergbau bekannte boracit-führende Lagerstätten in Deutschland sind unter anderem Staßfurt, Westeregeln, Solvayhall bei Bernburg und Lüneburg (Betehtin, 1971). Weitere Fundorte sind unter anderem New Brunswick in Kanada, Jiangcheng in China sowie das Aksai Valley in Kasachstan.

Nach Angaben von GARRETT (2005) ist Boracit das am häufigsten vorkommende Borat im deutschen Zechstein, hauptsächlich im Z2 und Z1.

„Boracit bildet sich vermutlich kaum bei der Eindunstung, sondern erst in der (früh-)diagenetischen Phase aus metastabilen Magnesiumboraten, in anderen Fällen auch während der Lösungsmetamorphose“ (TRÖGER, 1969). Das heißt, dass die Bildung sowie Umbildung der Borate wahrscheinlich über lange Zeiträume zu erwarten ist. „Bei der Diagenese wird Wasser aus ursprünglich wasserhaltigen Magnesiumboraten abgegeben“ (BETEHTIN, 1971). Der genaue Ablauf des Prozesses der Boracitbildung ist noch unbekannt. Früher glaubte man (VAN'T HOFF, 1909), dass es sich meistens in MgCl_2 -reicher Salzlösungen bilde. Eine hohe Temperatur ($>265^\circ\text{C}$) spiele bei der Boracitbildung eine große Rolle, darüber hinaus könne man die Möglichkeit der sekundären Zufuhr des Bors in die Lösungen in hydrothermalem Milieu nicht ausschließen. Jedoch hat die von VAN'T HOFF genannte Temperatur

(265 °C) in boracit-führenden Salzlagerstätten nie geherrscht (nach BRAITSCH, 1962). Gemäß einer maximalen Versenkungstiefe von 6 km kann eine Temperatur von ca. 160 °C kaum überschritten worden sein.

Nach heutigem Kenntnisstand sind 2 Modifikationen des Boracits bekannt (nach RÖSLER, 1980): α -Boracit, welcher bei Temperaturen unterhalb 265 °C primär rhombisch entsteht, und β -Boracit, welcher bei Temperaturen über 265 °C und höherem Druck sekundär in kubischer Form gebildet wird. Die Löslichkeit des Boracits ist von der Temperatur und dem MgCl_2 -Gehalts abhängig (nach Versuchen von E. SCHMIDT in BRAITSCH, 1962). Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Boracit deutlich zu, jedoch mit steigendem MgCl_2 -Gehalt ab.

Insgesamt sind keine modernen Untersuchungen experimenteller Natur für die Bildungsbedingungen mariner Borate bei hohen Mg-Gehalten verfügbar.

2.3.3 Synthetische Boracitbildung

Synthetisch kann Boracit durch Schmelzen folgender Ausgangsmaterialien hergestellt werden. Dazu gab es in der Vergangenheit mehrere verwendete Methoden:

1. Boracit wurde (bei ca. 280 °C) aus wasserfreien Schmelzen eines Gemischs von **MgCl_2** und **Boraxglas** (NaCl , basischem Magnesiumborat und B_2O_3) neben anderen Magnesiumboraten hergestellt (HEINTZ *et al.* 1860).
2. VAN'T HOFF (1912) hat entdeckt, dass sich Boracit aus den MgCl_2 -reichen Lösungen bei der Ascharit-Synthese (8-tägiges Erhitzen von Pinnoit mit gesättigter NaCl -Lösung im Einschmelzrohr bei 150 °C) bildet.
3. Boracit konnte aus zwei Teilen **$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** und einem Teil $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mit einer geringen Menge Wasser 2 bis 3 Tage bei 275 bis 280 °C hergestellt werden (DE GRAMONT in D'ANS & BEHRENDT, 1957).
4. Das Schmelzen (über 200 °C, bzw. 230-290 °C, 2 bis 5 Tage) von **Bischofit** und **Borax** (könnte auch durch $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ ersetzt werden) mit einer geringen Menge Wasser gemäß dem Gewichtsverhältnis 3:2, welches dem Molverhältnis $\text{Mg}:\text{B}_2\text{O}_3$ im Boracit entspricht, könnte zur Boracitherstellung verwendet werden (D'ANS & BEHRENDT, 1957).

5. Boracit wird hydrothermal etwas unterhalb der orthorhombisch-kubischen Umwandlungstemperatur (265 °C) gewonnen (LEONHARDT & BERDESINSKI in SCHMID, 1964).
6. Auch aus wässriger **MgCl₂-Lösung** wurde bei hoher Temperatur unter Zugabe von **MgO** und **Borsäure** gemäß dem Gewichtsverhältnis der Bestandteile im Boracit mit Überschuss an MgCl₂ Boracit gewonnen (D'ANS & BEHRENDT, 1957).
7. JONA (1959) gewann Boracit durch direkte Reaktion einer Mischung aus **MgCl₂**, **B₂O₃** und **NaCl** bei Temperaturen von bis zu 900 °C.
8. SCHMID (1964) hat Boracit in einem Versuch bei etwa 150 bis 180 °C mittels Transportreaktionen in wässriger Lösung aus vorgeschmolzenen Brocken von **MgCl₂·6H₂O**, **H₃BO₃**, **Borax** und **basischem Mg-Borat** in einer Durchlaufzeit von ca. 25 Stunden dargestellt. Der Versuch erfolgte nach der Übertragung von Gasphasen auf wässrige Lösung.

Alle oben erwähnten Methoden liefern feinkristalline Boracite, die meistens aus Boraten und Oxiden gewonnen wurden.

3.2 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Alle Bodenkörper aus den Lösungsproben wurden nach der Trocknung und dem Mahlen (mittels Korund-Mörser) im Röntgendiffraktometer analysiert. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung erfolgte durch geeignete Messpräparationen mit dem X'Pert PW3020 (PANalytical) der Firma Philips. Dazu wurden, abhängig von der Probenmenge, zwei Präparationsverfahren verwendet: Schüttpräparat und Streupräparat.

Bei der Schüttpräparation handelt es sich um ein sogenanntes Backloading-Verfahren, bei dem die zu messende Oberfläche bei der Präparation nicht beeinflusst wird. Zur Präparation wird der Probehälter des Probenträgers umgekehrt auf einem speziellen Präparationsblock fixiert. Das Probenpulver wird eingebracht und überschüssiges Material entfernt. Anschließend wird die Probe manuell verdichtet. Es wird etwa 1 g Probenmaterial benötigt. Im Fall geringer Probenmengen wurde ein Streupräparat verwendet. Dazu wird Fett auf ein Silicium-Target gestrichen und anschließend das Probenpulver daraufgestreut. Bei den Siliciumträgern reicht bereits eine Probemenge von 0.001 g für eine Analyse aus.

In Abbildung 3.2 ist ein zweidimensionales Schema des Strahlengangs des Bragg-Brentano-Diffraktometers dargestellt, der zur Messung verwendet wurde. Die bei der Messung erforderliche Röntgenstrahlung wird durch eine in der Abbildung angedeutete Röntgenröhre erzeugt. Die Röntgenbeugung erfolgt nach der Bragg'schen Gleichung $n\lambda = 2 d \cdot \sin \theta$, wobei n einer ganzen Zahl, d dem Gitterabstand und θ dem Strahlungswinkel entsprechen. Im Verlauf der Messung werden nur die Probe und der Zähler auf dem Kreis gedreht, und der Winkel zwischen Röhre und Probe ändert sich um 2θ . Die gebeugte Röntgenstrahlung trifft auf den Zähler. Dort wird die Intensität der Beugungsreflexe im Bereich $5-80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.04^\circ 2\theta$ gemessen. Anschließend werden die Pulverdiffraktogramme mit der Software von X'Pert High Score ausgewertet.

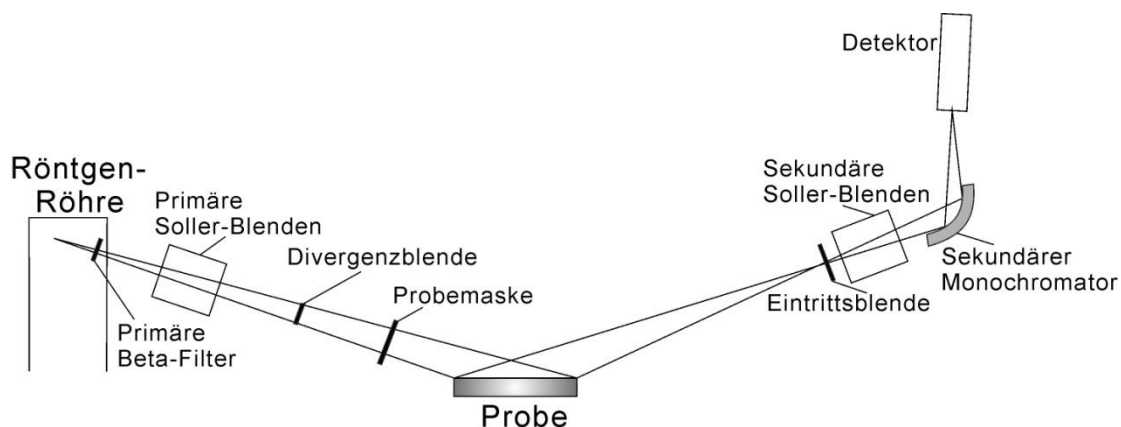


Abbildung 3.2: Schematische und perspektivische Darstellung des Strahlengangs beim vertikalen $\theta/2\theta$ des Gerätes. Verändert nach User Guide von X'Pert System.

3.3 Ionenchromatographie (IC)

Da die Löslichkeit des Bors vom Gehalt an MgCl_2 in der Salzlösung abhängt, wird zur Messung dieses Gehaltes die Untersuchung mittels Ionenchromatographie durchgeführt. Dadurch kann man den Zusammenhang zwischen der Konzentration des Boracits in der Salzlösung und dem Gehalt von MgCl_2 ermitteln.

Die moderne Ionenchromatographie beruht auf der Trennung der zu analysierenden Elemente aufgrund unterschiedlich hoher Ionenaustauschfähigkeiten. Die Trennung der Analyten erfolgt durch die unterschiedliche Verweilzeit von Ionen innerhalb der stationären Phase.

Zur Messung der Cl^- -Anionen und Mg^{2+} -Kationen wurden zuerst die zu messenden Lösungen gemäß der Nachweisgrenze verdünnt (hier 1:1000) und eine Messung mit einer Standardlösung durchgeführt. Die Nachweisgrenzen liegen im mg/L Bereich, Cl^- von 5 bis 400 und Mg^{2+} von 0.05 bis 150. In der Standardlösung wurde eine bestimmte Konzentration von nachzuweisenden Ionen eingestellt. Dann wurden die Proben in den Schleifeninjektor eingebracht und gemessen. Im Diagramm ist die Verweildauer der einzelnen Ionen in der Säule dargestellt.

3.4 Raman-Spektrometrie

Das Verfahren der Raman-Spektrometrie beruht auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Zur Untersuchung der Bor-Spezies in den borhaltigen Salzlösungen (sauer und alkalisch) erfolgte die Messung mit dem Dilor LabRAM mit externem Nd-YAG-Laser (s. Abbildung 3.3).

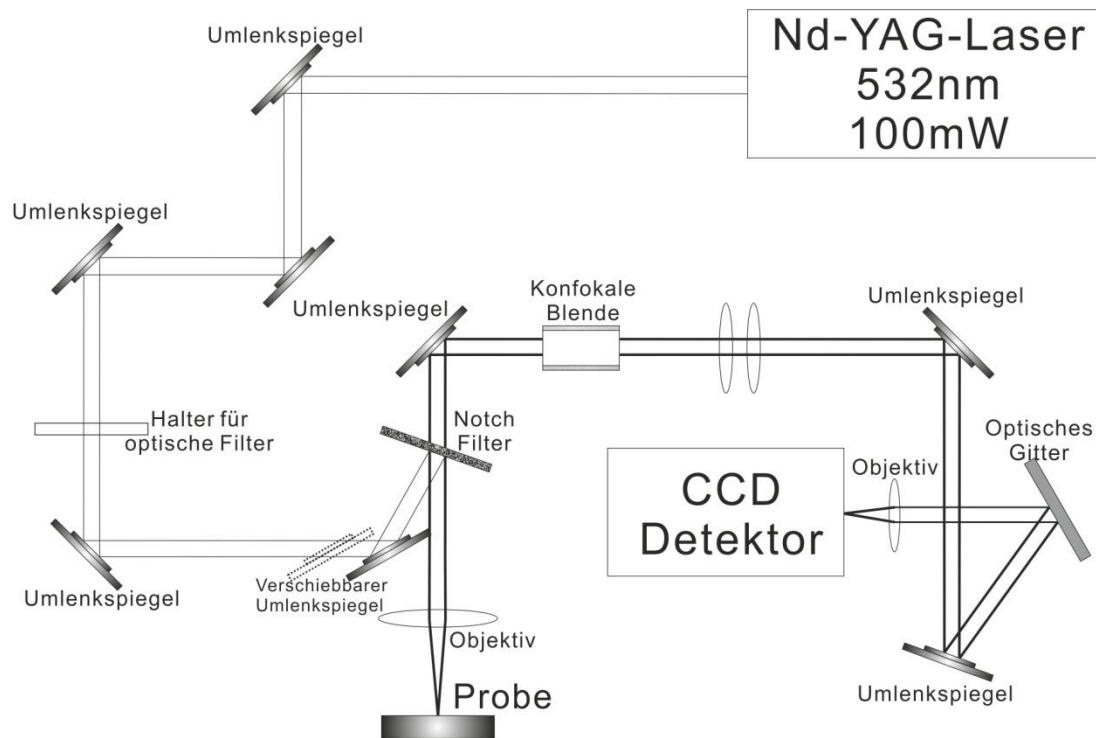


Abbildung 3.3: Schematischer Strahlengang des Dilor LabRAM mit externem Nd-YAG-Laser (nach PROHL 1998).

Zur Erzeugung des Raman-Effekts wird eine intensive monochromatische Laser-Strahlung auf die Probe gerichtet. Ein sehr geringer Anteil des eingestrahnten Lichts wird von der Substanz unelastisch gestreut, die sog. Raman-Streuung. Diese enthält die charakteristischen Informationen der Proben. Die hier entstandene unelastische Streuung von Licht an Molekülen wird durch einen Monochromator gefiltert und dann im Detektor ausgewertet.

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

4.1 Ausgangsmaterialien

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden 9 Basislösungen als Annäherung an hochsalinare untertägige Lösungen der Asse hergestellt. Die chemischen Zusammensetzungen der Basislösungen wurden nach dem quinären System (sog. Jänecke-Dreieck) ausgewählt. Die Auswahl erfolgte, um den Mg-reichen Teil des quinären Systems abzudecken. Alle Lösungen von der 750-m-Sohle der Schachanlage Asse II liegen in diesem Bereich, denn nur hier ist grundsätzlich mit dem Auftreten von Borsäure bzw. Boraten aus den Einlagerungskammern zu rechnen.

Die Grundlage für das quinäre System nach Jänecke wird in Kapitel 4.1.1 beschrieben und die Herstellung der 9 Ausgangslösungen wird in Kapitel 4.1.2 erklärt. Die auf den 9 Ausgangslösungen basierenden Untersuchungen werden in weiteren Kapiteln dargestellt.

Die Untersuchungen aller Proben wurden weitgehend unter realistischen Bedingungen durchgeführt. Um jedoch die Reaktionen der Proben zu beschleunigen, wurden die Temperaturen für manche Versuche angehoben, da als grobe Regel (nach RGT-Regel, Abkürzung für **R**eaktions-**G**eschwindigkeits-**T**emperatur-Regel) ab 20 °C jede Erhöhung um ca. 10 °C eine Beschleunigung um etwa den Faktor 2 bewirkt. Diese Regel ist ein experimenteller Erfahrungswert (pers. Mitt. K. SCHMIDT 2011).

Alle Versuche zur Boracitbildung basieren auf den obengenannten 9 Basislösungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Versuche durchgeführt:

- pH-Wert-Kontrollversuche, wobei der pH-Wert der Lösungen jeweils mit Zugabe von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Boracit ermittelt wurde (Kapitel 4.2.1). Die Borkomplexe wurden mit Hilfe von Raman-Spektrometrie nachgewiesen (Kapitel 4.2.2).
- Aufgrund der Auflösungsversuche wurde die Löslichkeit des Boracits in den Lösungen zeitabhängig ermittelt (Kapitel 4.3).

- Bei den Keimbildungsversuchen wurde eine sehr geringe Menge von Borat-Mineralen in die Lösungen eingebracht; es war zu überprüfen, ob sie zur Boracitbildung beitragen könnten (Kapitel 4.4).
- Die Eindunstungsversuche liefen bei 37 °C ab und in jedem Zeitschritt wurden die Bodenkörper mit der RDA gemessen, um zu überprüfen, ob es zu einer Bildung von Boratmineralen gekommen ist (Kapitel 4.5).
- Bei den hydrothermalen Versuchen wurden Borate in unterschiedlicher Form in die Lösungen eingebracht, um sie bei hohen Temperaturen reagieren zu lassen (Kapitel 4.6).

Wegen der großen Anzahl werden die Röntgendiffraktogramme in dieser Arbeit nicht vollständig aufgelistet. Sie stehen im Anhang (CD) zur Verfügung. Die Diffraktogramme sind dort nach der Reihe der Experimente sortiert. Zusätzlich zu den Diffraktogrammen ist die Auswertung und die Lage der Reflexe der Minerale in einem gesonderten Diagramm dargestellt, ebenso wie die Identifizierungs-Nummer der Minerale und die chemische Formel.

4.1.1 Salinare Lösungen im Jänecke-Dreieck

Zur Darstellung des Stoffbestandes der Lösungen ist es notwendig, die Hauptkomponenten Na, K, Mg, SO_4 , Cl und Ca entsprechend der Gleichgewichte zu berechnen. Nach Umrechnung der Hauptkomponenten in die fiktiven Komponenten NaCl, Na_2SO_4 , KCl, K_2SO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 und CaCl_2 lassen sich die CaCl_2 -freien salinaren Lösungen durch das quinäre System $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ im Jänecke-Dreieck charakterisieren. Bei diesem handelt es sich um eine Darstellung verschiedener Lösungszusammensetzungen der Gleichgewichtssysteme. Für die Darstellung dieses Diagramms (nach BRAITSCH, 1962) werden die Ionenkonzentrationen in Jänecke-Koordinaten umgerechnet und anschließend bezogen auf die NaCl-Sättigung in das Diagramm eingetragen. Da die Lösungsgleichgewichte bei 25 °C am besten untersucht wurden, werden die chemischen Zusammensetzungen der Lösungsproben in dieser Arbeit auf die 25 °C-Isotherme bezogen.

Für die Veranschaulichung der geochemischen Daten von hochsalinaren Lösungen wird hier das Diagramm nach JÄNECKE (1923) verwendet. Die in Abbildung 4.1a geplotteten dunkelblauen Punkte sind die Untersuchungsproben. Zur Darstellung der chemischen Hauptkomponenten Mg, SO_4 und K sind in der Abbildung 4.1b die

Lösungen vor Einlagerungskammer 12 geplottet. Diese Lösungen sind besonders Mg-reich und liegen im oberen Bereich des in der Abbildung 4.1b dargestellten Kieserit-Sättigungsbereichs. Die chemischen Zusammensetzungen der gemessenen Lösungsproben aus der Salzlösung vor Kammer 12 sind ähnlich einer Lösung R nach Jänecke. Die anderen Salzlösungen, die bei anderen Kammern (z. B. vor den Kammern 4 und 8) auftreten und über längere Zeiträume im IELF gemessen wurden, befinden sich im Jänecke-Dreieck im Bereich der Kainit-Sättigung und im Bereich der Kieserit-Sättigung (s. Abbildung 4.1b).

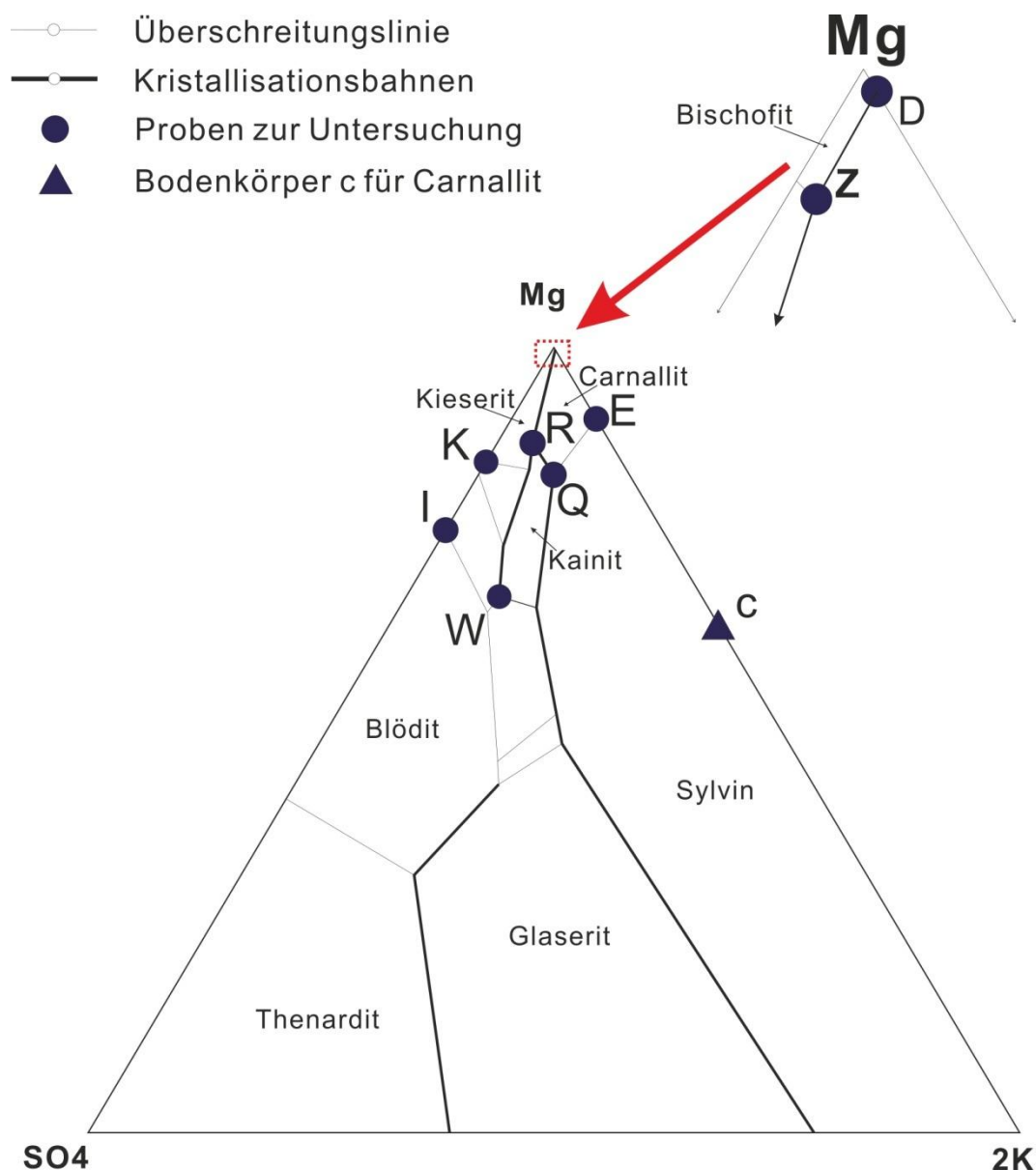


Abbildung 4.1a: 25 °C-Isotherme des quinären Systems NaCl-KCl-MgCl₂-Na₂SO₄-H₂O in der Jänecke-Darstellung (nach BRAITSCH, 1962). Die Kristallisationsbahnen sind dick und die Überschreitungsline dünn gezeichnet.

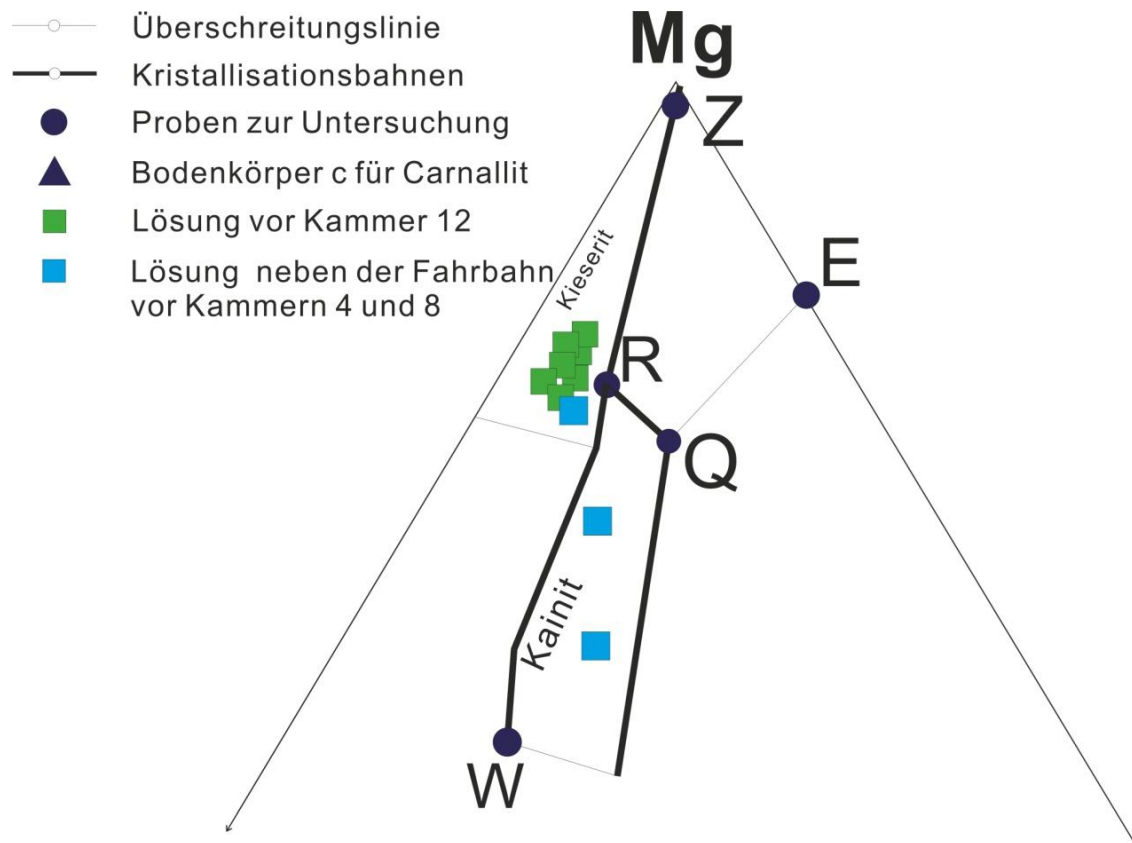


Abbildung 4.1b: Die Messwerte der Lösungen vor Kammer 12 auf der 750m-Sohle in der Asse (MENGEL *et al.* 2008) und die Messwerte der Lösungen neben der Fahrbahn vor den Kammern 4 und 8 (MENGEL *et al.* 2008) werden nach Umrechnung nach Jänecke in der Abbildung geplottet.

4.1.2 Proben für die Experimente

Die für die Boracitbildung und -stabilitätsversuche ausgewählten 9 Lösungen sind in Abbildung 4.1a in dunkelblau eingetragen. Die chemische Zusammensetzung aller 9 Proben ist in g/500ml gemäß BRAITSCH umgerechnet. Die Ionenkonzentrationen sowie die Jänecke-Koordinaten der ausgewählten Punkte des quinären Systems sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Die Punkte D, E, I und K sind am Rand des Systems und im ganz oberen Bereich (Mg-reich). Die Punkte R, Q und W sind wegen ihrer Ähnlichkeiten in der chemischen Zusammensetzung vergleichbar mit der Salzlösung bei der Einlagerungskammer auf der 750m-Sohle und daher hier ausgewählt worden. Der Punkt H ist am Rande des Dreiecks, weist jedoch weniger Mg auf. Der Punkt c befindet sich ebenfalls am Rand und ist der darstellende Punkt des häufig vorkommenden Salzminerals Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Die chemischen Zusammensetzungen aller Lösungsproben der 9 Punkte sind in Tabelle 4.1 gelistet.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung aller 9 Basispunkte für Boracitbildungs-Versuche des quinären Systems nach BRAITSCH (1962) bei 25 °C. SF=Schutzfluid, nach TEICHMANN *et al.* (2006)

Punkt	Konzentrationen der Lösungen									
	Jänecke			g/500ml H ₂ O						
	K ₂	Mg	SO ₄	NaCl	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Dichte (g/cm ³)	pH (Ausgang)
D	0.2	99.8		1.75	0.74	505	0.00	0.00	1.34	3.77
E	7.6	92.4		13.4	21.3	352	0.00	0.00	1.28	4.53
H		45.9	54.1	134	0.00	0.00	10.1	97.9	1.27	5.78
I		78.7	21.3	34.5	0.00	227	0.00	102	1.28	5.03
K		89.2	10.8	8.53	0.00	353	0.00	58.9	1.30	4.08
Q	6.9	86.9	6.2	12.7	21.1	336	0.00	31.3	1.29	4.17
R	1.9	91.5	6.6	6.74	6.54	398	0.00	37.5	1.31	3.95
W	7.6	71.4	21	30.4	24.7	224	0.00	113	1.31	5.25
c	33.3	66.7		70.7	50.2	137	0.00	0.00	1.24	5.75
SF	1.7	91.4	6.9	11.2	5.74	400	0.00	40.1	1.31	4.24

Wie die Tabelle 4.1 zeigt, wird statt wasserfreiem MgCl₂ das MgCl₂·6H₂O verwendet, und anstelle von MgSO₄ das MgSO₄ mit 7H₂O. Für 500 ml Lösung wird die in der Tabelle angegebene Menge verwendet.

Alle Salze und zunächst 20 bis 50 ml Wasser werden in einem 500 ml Kolben langsam auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) gebracht, zum größten Teil unter Rühren aufgelöst. Um die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, kann man die Lösungen leicht erwärmen. Zuletzt wurde das Wasser bis zur Eichmarke (500 ml) ergänzt, während die Lösungen bis zur fast vollständigen Auflösung der Salze weiter gerührt wurden. Diese Lösungen mit Bodenkörper wurden zur weiteren Auflösung und für weitere Versuche konstant bei 25 °C gehalten.

Die Dichte (nach D'ANS, 1933) aller Lösungen variiert von 1.24 (bei c) bis 1.34 (bei D) g/cm³ bei 25 °C.

4.2 pH-Werte von Borat-Lösungen

Im Allgemeinen reagieren Borate etwas alkalisch, der pH-Wert liegt zwischen 7 und 10 (KOGEL *et al.* 2006). Nach HAWTHORNE *et al.* (1996) ist $[B(OH)_3]$ der stabile Komplex in saurer wässriger Lösung (pH-Wert < 6) und $[B(OH)_4]^-$ der stabile Komplex in etwas alkalischerer wässriger Lösung (ab pH-Wert > 6). Ab pH-Werten von ungefähr 8 kommen mehrere Komplexe in der Lösung vor, z. B. $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

Aus diesem Grund könnte es sein, dass die Bildung von Boraten bzw. von Boracit vom pH-Wert abhängt. Durch diese Versuche wurde ermittelt, wie sich die pH-Werte von allen neun Basislösungen bei Zugabe von Bor in Form von Natriumtetraborat ($Na_2B_4O_7$), Borsäure (H_3BO_3) und Boracit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) ändern. Da Borsäure in den untersuchten Lösungen sehr sauer reagiert, musste $MgCO_3$ zugesetzt werden, um den pH-Wert in den alkalischen Bereich zu bringen.

Von allen Proben wurden dreimal jeweils 50 ml Lösung genommen und in 50 ml-Glasflaschen überführt. Die drei Glasflaschen mit den Basislösungen wurden jeweils mit Natriumtetraborat, Borsäure + $MgCO_3$ und Boracit versetzt und nach dem Rühren im Ofen bei 65°C stehen gelassen. Die Flaschen mit Borsäure und $MgCO_3$ blieben bei Raumtemperatur stehen.

Die pH-Wert-Messungen aller Proben wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Zeitabstand von 20 Tagen.

Die Messergebnisse von $Na_2B_4O_7$ sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

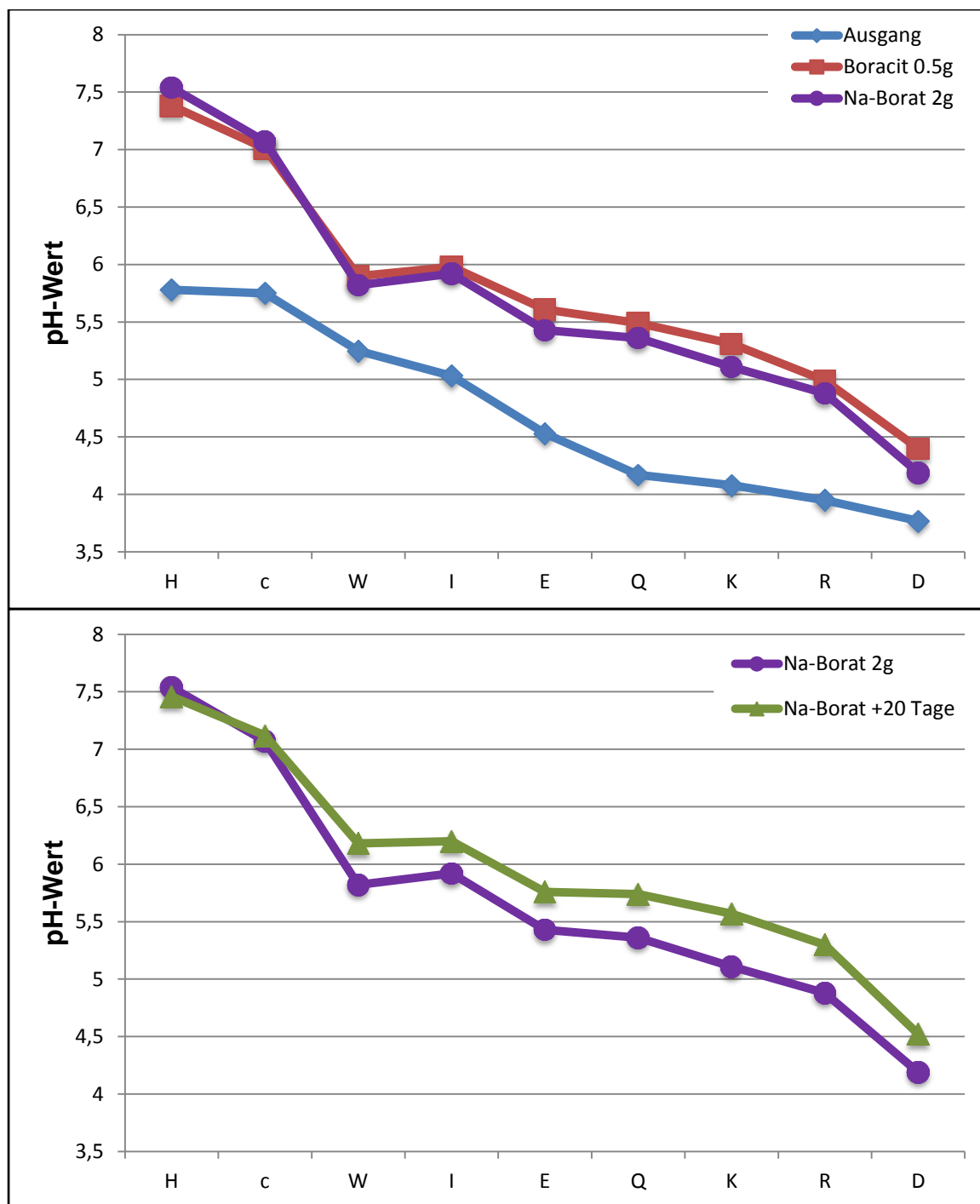
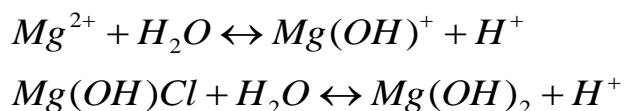


Abbildung 4.2: Entwicklung des pH-Wertes in unterschiedlichen hochsalinaren Lösungen gegenüber dem Start-Wert. Die Ausgangslösung (hellblau) bezeichnet den Anfang des Experimentes, ebenso die rote und die violette Lösung mit Boraten. Im unteren Teil bezeichnet die grüne Linie die pH-Werte nach 20 Tagen Versuchsdauer, die Ausgangslösung (violett) ist zum Vergleich noch einmal dargestellt.

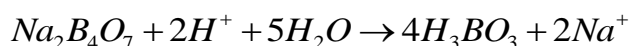
Die pH-Werte der ursprünglichen Lösungen liegen im Bereich von 3.7 bis 5.8 und steigen durch Zugabe von Boracit (0.5 g) oder Natriumtetraborat (2 g) bis auf 4.35 (bei D) oder 7.6 (bei H) an. Dabei ist Folgendes zu beachten: Der Punkt D ist im

Jänecke-Dreieck weit im oberen Mg-reichen Bereich, die Punkte H und c sind am Rand des Dreiecks und weisen deutlich weniger Mg auf.

Durch die Hydrolyse von Mg^{2+} wird mehr H^+ in die Lösung freigesetzt und der zu Grunde liegende chemische Prozess wird durch folgende Formeln beschrieben:



Nach 20 Tagen änderten sich die pH-Werte der Lösungen, die mit Natriumtetraborat angesetzt wurden. Die ursprünglich sauren pH-Werte stiegen an. Die pH-Werte (siehe Abbildung 4.2) der Lösungen H (pH=7.59) und c (pH=7.17), die ursprünglich im alkalischen Bereich lagen, sanken leicht ab. Die folgende chemische Reaktion, bei der $Na_2B_4O_7$ die freien H^+ neutralisiert, könnte dies erklären:



Die Versuchsproben von neun Basislösungen in 50 ml Glasflaschen (mit Deckel verschlossen) mit der jeweiligen Zugabe von 0.5 g Natriumtetraborat und 0.5 g Borsäure lagerten bei konstant 65 °C im Ofen. Gleichzeitig wurde auch ein Experiment durchgeführt, bei dem 50 ml Schutzfluid und 0.5 g Borsäure zugesetzt wurden. Die pH-Werte aller Proben (bei 25 °C) waren im sauren bis neutralen Bereich von 4.36 (D) bis 7.60 (H). Nach 2 Wochen wurden die Bodenkörper der Lösungen R, Schutzfluid (mit Borsäure) und D (mit Natriumtetraborat) mit der RDA gemessen. Die Messergebnisse sind in folgender Tabelle 4.2 dargestellt. In diesen Versuchsreihen konnten keine Anzeichen für die Polymerisierung des Bors mit Mg nachgewiesen werden. Diese Versuchslösungen wurden später in Experimenten bei 65 °C weiter verwendet, und während eines langen Zeitraums zur Kontrolle des Bodenkörpers regelmäßig gemessen.

Tabelle 4.2: Messergebnisse von Lösung D mit Natriumtetraborat und Lösung R und Schutzfluid mit Borsäure.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)	pH	T/t	Produkte (Festkörper)
06.05.10 (1)	50 ml Lösung D + 0.5 g $Na_2B_4O_7$		65 °C/ 2 Wochen	Halit, Sylvin
	50 ml Lösung R + 0.5 g H_3BO_3			Halit, Bischofit
	50 ml Schutzfluid + 0.5 g H_3BO_3			Halit

Zur Ermittlung der Borspezies in wässrigen Lösungen wurden Untersuchungen mittels Ramanspektrometrie durchgeführt. Nach den Angaben von SCHMIDT *et al.* (2005) und HAWTHORNE *et al.* (1996) ist $[\text{B}(\text{OH})_3]$ die dominierende Spezies in saurer wässriger Salzlösung und mit einer 877 cm^{-1} Ramanlinie nachweisbar.

Die Messung der wässrigen Proben im Probenhalter (hier PE-Flasche) erfolgte mit dem Dilor LabRAM mit externem Nd-YAG-Laser bei Raumtemperatur. Zum Vergleich wurden auch die leere PE-Flasche und die Salzlösung ohne Natriumtetraborat als Hintergrund gemessen.

Das Ergebnis des Versuchs ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

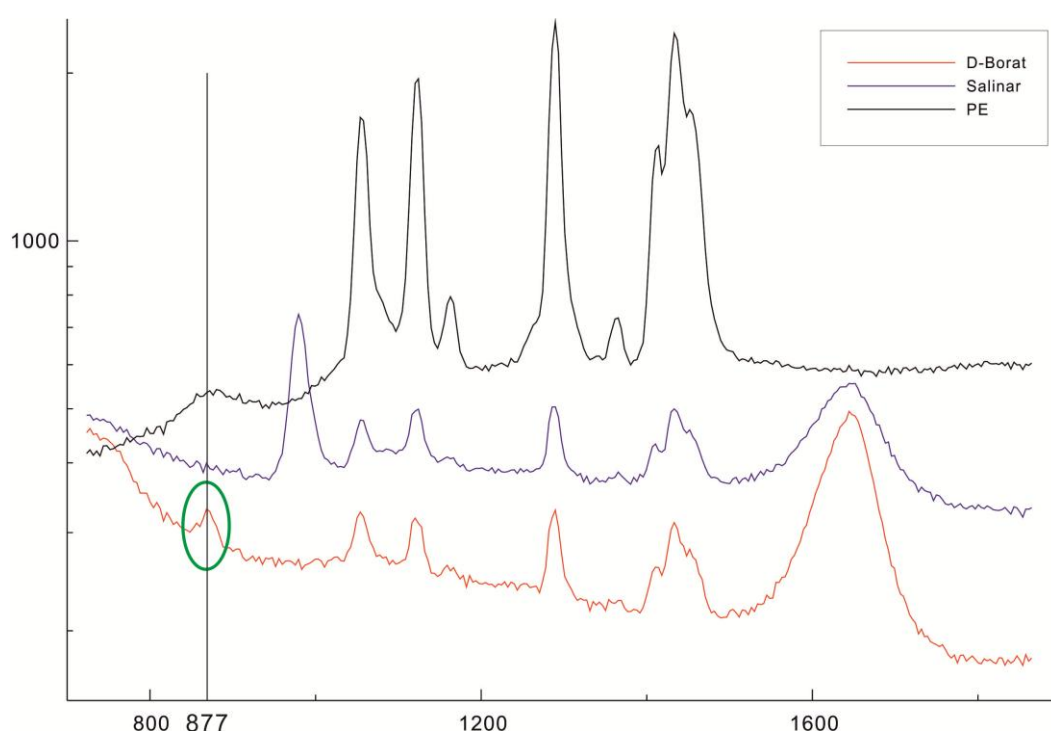


Abbildung 4.3: Ramanspektrum von Salzlösung D mit 0.5 g Natriumtetraborat und von der Salzlösung (D-Borat) sowie der leeren PE-Flasche zum Vergleich. Salinar = salinare Lösung ohne Borat.

In der Salzlösung D mit 0.5 g Natriumtetraborat ist eine Borspezies $[\text{B}(\text{OH})_3]$ (Linie bei 877 cm^{-1}) klar nachweisbar. Die Borspezies $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (Linie bei 745 cm^{-1}) konnte nicht nachgewiesen werden. Der pH-Wert der zu messenden Lösung liegt bei ca. 4.5. Im Versuch mit H_2O + 17 Gew. % Borax von SCHMIDT *et al.* (2005) bei 22 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ und Druck von 0.5 MPa bis 220 MPa konnten mehrere Borspezies, wie z. B. $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, und $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_3]^-$ nachgewiesen werden. Es gibt jedoch keine Angaben der pH-Werte für die untersuchten Proben. $[\text{B}(\text{OH})_3]$ hat die höchste

Stabilität aller Borspezies, denn die Ramanlinie konnte von pH=0 bis 9.3 nachgewiesen werden. Die Ramanlinie von $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ war nur unter alkalischen Bedingungen messbar (JANDA *et al.* 1979).

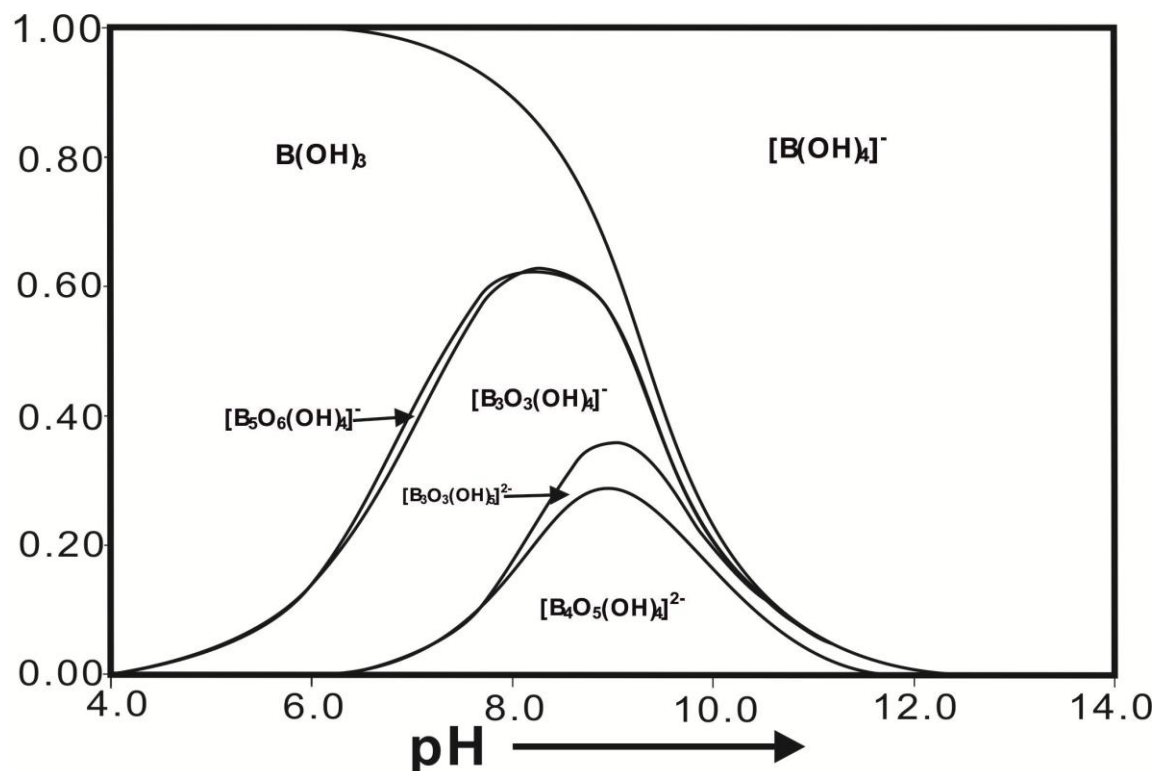


Abbildung 4.4: Verteilung und Vorkommen der Borspezies in wässriger Lösung, nach HAWTHORNE *et al.* (1996) und SCHINDLER *et al.* (2001) aus Daten von INGRİ (1963).

Wie in Kapitel 4.2 gezeigt, reagiert das Tetraborat in saurer Lösung mit H^+ , wobei die Borspezies $[\text{B}(\text{OH})_3]$ entsteht. HAWTHORNE *et al.* (1996) und SCHINDLER *et al.* (2001) haben den pH-Wert in Abhängigkeit von der in der Lösung vorkommenden Borspezies dargestellt, siehe dazu Abbildung 4.4.

Im starken sauren Bereich ist $[\text{B}(\text{OH})_3]$ der stabile Komplex und im alkalischen Bereich $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Im Bereich von 6 bis 8 ist die Existenz von mehreren Borspezies möglich. Das heißt, dass ein neutraler pH-Wert-Bereich für eine Polymerisierung des Bors in der Salzlösung notwendig ist. Mittels der Abbildung kann man den Anteil jeder Spezies bei gegebenem pH-Wert abschätzen. Für die weiteren Versuche wurden die pH-Werte der Proben berücksichtigt.

4.3 Auflösungsversuche

Wie in Kapitel 3 beschrieben, weist Boracit eine geringe Löslichkeit auf. Die Löslichkeit des Boracits in den verschiedenen Lösungen ist von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist verglichen mit der von Boracit in den Salzlösungen viel höher. Für Betrachtungen über die Möglichkeit einer Boracitbildung bei Versuchen mit Zugabe von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in eine Salzlösung muss auch ungefähr die Löslichkeit des Boracits in den in Frage kommenden Basislösungen bekannt sein. Nach D'ANS *et al.* (1957) ist die Löslichkeit des Boracits bei 46 °C in einer fast vollständig an Carnallit gesättigten Lösung in etwa 0.025% (=0.005 % = 50 ppm Bor).

Probenherstellung, Versuchsvorgang und Ergebnisse

Die ICP-MS-Messungen zur Bestimmung des Borgehalts in den Salzlösungen erfolgten durch zwei Reihen Probenahme der experimentellen Lösungen (jeweils mit Zugabe von 2 g Natriumtetraborat bzw. 0.5 g Boracit).

Da Boracit schwer löslich ist und die Gleichgewichtseinstellung langsam erfolgt, wurden die Probenahmen während eines Zeitraums von 1 Jahr durchgeführt. Den neun Basislösungen (jeweils 50 ml in Glasflasche mit Deckel) wurden jeweils 50 mg feinpulvriges Boracit (Durchmesser $\leq 125 \mu\text{m}$) zugesetzt und die Lösungen immer bei 65 °C mit dichtem Deckel, um Eindunstung zu verhindern, gelagert. Die Probenahmen erfolgten bei Raumtemperatur nach Abkühlung der Lösungen.

Tabelle 4.3: Experimente von 9 Salzlösungen mit Natriumtetraborat (2 g) und Boracit (0.5 g) zur Messung des Borgehalts in den Lösungen (mittels ICP-MS).

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)	pH	T/t	Produkte
01.07.10 (2)	9 Basislösungen (in 50 ml)+ 2g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		65 °C/ bis 1 Jahr	ICP-MS Messung des Borgehalts in der Lösung
	9 Basislösungen (in 50ml) + 0.5 g $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$			

Die Löslichkeit des Natriumtetraborats in den neun Salzlösungen beträgt zwischen 6000 und 7000 ppm Bor. Der Wert ist schon deutlich höher (das 40 bis 300 fache) als der mit Boracit experimentell in den Salzlösungen erreichte Borgehalt.

Da die Löslichkeit des Bors in Mg-reichen Lösungen stark vom Gehalt des Magnesiumchlorids abhängig ist, wurde zur Kontrolle des MgCl_2 -Gehalts der

Salzlösungen die Ionenchromatographie (IC) verwendet. Die IC-Messungen wurden zum Zeitpunkt der letzten Probennahmen der Lösungen mit Boracit (nach ca. 1 Jahr Reaktionszeit) durchgeführt.

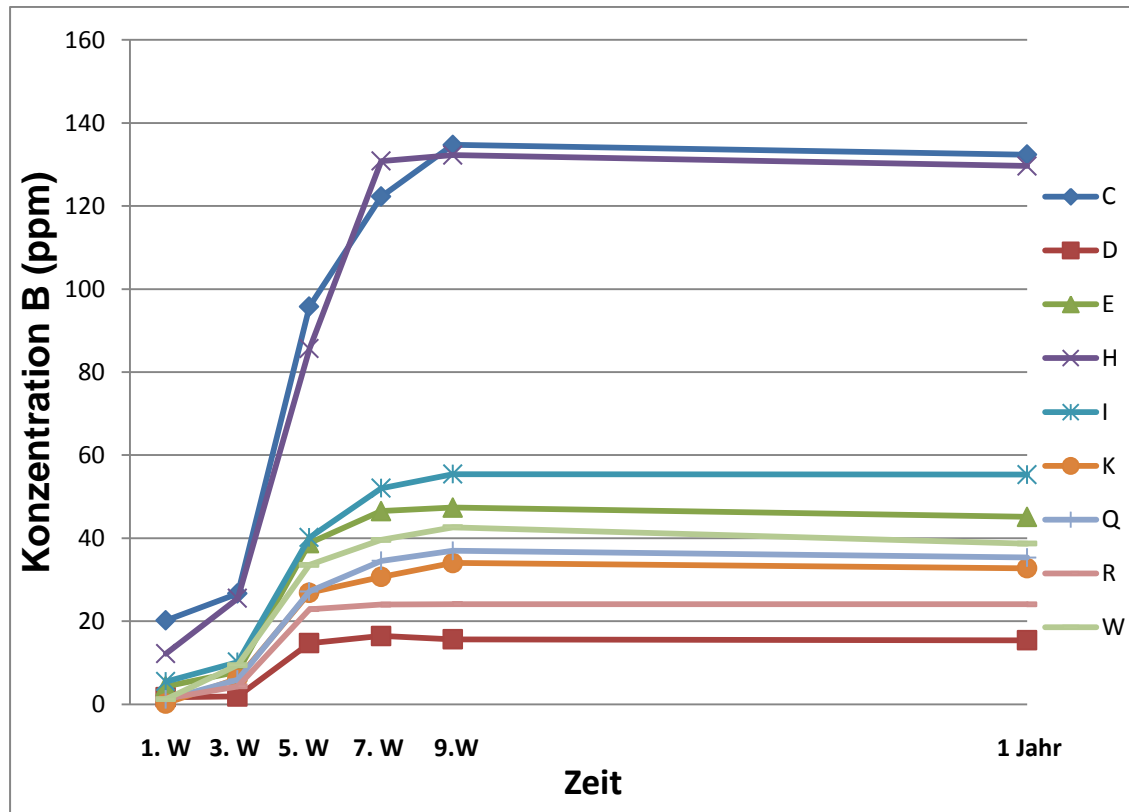


Abbildung 4.5: Zeitliche Entwicklung der B-Konzentration mit Boracit als Bodenkörper (ICP-MS Messung) in Mg-reichen Lösungen.

Bei den Löslichkeitsexperimenten mit Boracit hat sich innerhalb von 9 Wochen in allen 9 Lösungen ein anscheinend stabiler Zustand eingestellt. Im weiteren Verlauf des Versuches bis zum Versuchsende nach einem Jahr konnten keine offensichtlichen Konzentrationserhöhungen oder –senkungen mehr nachgewiesen werden.

Wie man aus Abbildung 4.5 entnehmen kann, beträgt die Löslichkeit des Boracits bei den Lösungen C und H ca. $0.0140\% = 140 \text{ ppm Bor} = 0.098\% \text{ B}_2\text{O}_3$. In Mg-reichen Lösungen wie z. B. D und R waren die Löslichkeiten deutlich kleiner: bei D lag sie in etwa bei $0.0017\% = 17 \text{ ppm Bor} = 0.012\% \text{ B}_2\text{O}_3$.

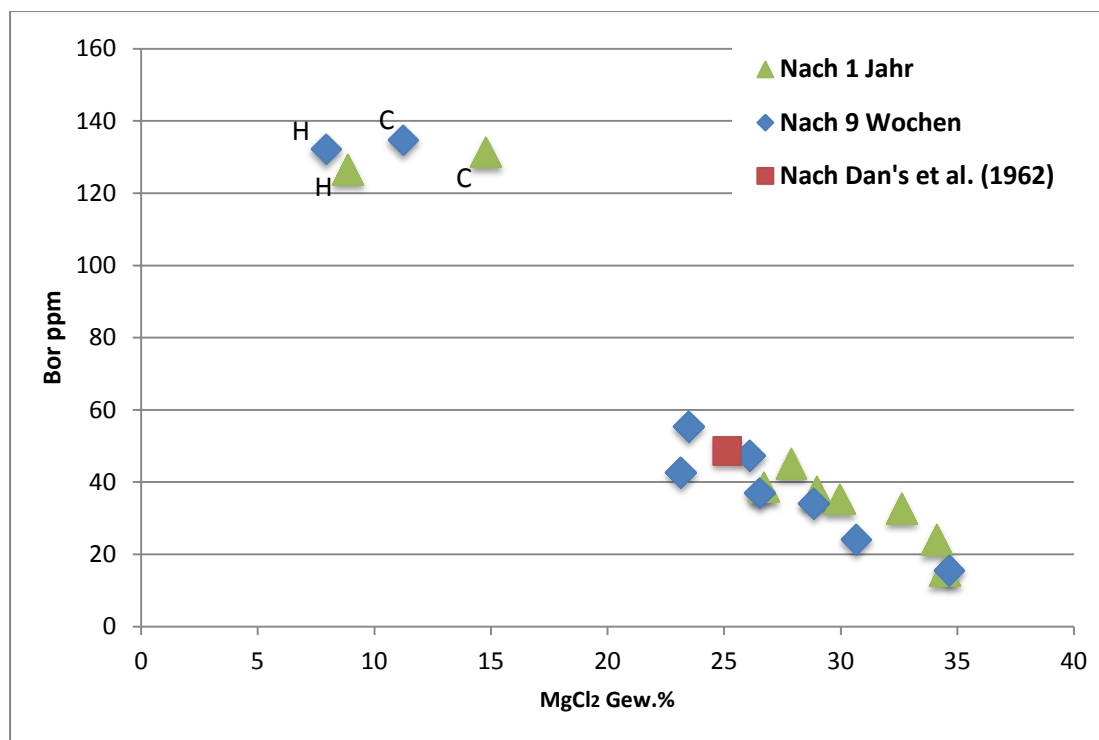


Abbildung 4.6: Korrelationsdiagramm für Borkonzentration und MgCl_2 -Gehalte der Salzlösungen (in rot markierter Wert ist die Löslichkeit nach 45-tägiger Rührdauer nach DAN'S *et al.* 1962).

Die Korrelation zwischen Borkonzentration und MgCl_2 -Gehalt der Lösungen ist linear (s. Abbildung 4.6). Mit Abnahme des MgCl_2 -Gehalts in den Lösungen steigt der Gehalt an Bor. Dieses Verhalten entspricht dem Löslichkeitsgesetz des Bors in MgCl_2 -enthaltender Lösung und ist ein weiteres Indiz für die Gleichgewichtseinstellung im weiteren Versuch.

In natürlichen MgCl_2 -reichen Lösungen aus der Asse wurden Bor-Konzentrationen von 40 bis 2000 ppm (SCHMIDT, 2006) gemessen. Damit liegen diese im Bereich der experimentell erzeugten Lösungen bzw. etwas unterhalb von 60 ppm.

4.4 Keimbildungsversuche

Beim Keimbildungsversuch ging es darum, die möglicherweise gehemmte Keimbildung durch Einbringen von Keimen zu umgehen.

In einem hydrothermalen Versuch (Versuchs-Nr.:3) mit 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 10 ml Lösung Q wurde Ascharit nachgewiesen (siehe Tabelle 4.4). Der Versuch erfolgte in

Teflon-Tiegeln mit Teflon-Deckel unter Luftabschluss. Der Tiegel ist in eine Metall-Konstruktion eingespannt, siehe dazu Abbildung 4.11 (im Kapitel 4.6).

Tabelle 4.4: Messergebnisse zu einem hydrothermalen Versuch von 10 ml Lösung Q mit Zugabe von 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei 150 °C. Ascharit: $\text{MgBO}_2(\text{OH})$.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanz (Lösungen und Festkörper)	pH	T/t	Produkte (Festkörper)
21.10.10 (3)	10 ml Lösung Q + 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		150 °C/ 3Tage	KCl, NaCl, Kieserit, Ascharit

D'ANS *et al.* (1957) hielten es für wahrscheinlich, dass sich bei relativ geringen MgCl_2 -Konzentrationen Ascharit und bei relativ hohen Temperaturen und MgCl_2 -Konzentrationen Boracit bildet. Somit kommt Boracitbildung infolge der Ascharit-Abscheidung und einer möglichen Aufwachsung in Frage. Aus dem Auflösungsversuch des Boracits ist bekannt, dass die Löslichkeit von Boracit abhängig von der Mg-Konzentration in der Lösung ist. 150 ppm Bor in der Lösung entsprechen einem B_2O_3 -Gehalt von 0.112 %. Dies liegt schon weit unterhalb der gemessenen Borkonzentrationen (ca. 6000 ppm, Löslichkeit vom Natriumtetraborat) aller neun Basislösungen.

Bei der Keimbildung handelt es sich um das Weiterwachsen eines bereits vorhandenen Kristalls bei einer sehr kleinen Überschreitung des Gleichgewichts im Stoffsystem (KLEBER *et al.* 1998). Da im Versuch (Nr. 3) auch Röntgenreflexe von Sborgit (Vermutliche Phase mit RDA, $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurden, wurden in diesen Versuchsreihen außer Ascharit ($\text{MgBO}_2(\text{OH})$) noch die Boratminerale Ulexit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Heidornit ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2\text{Cl}(\text{OH})_2$), Hydroboracit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Boracit (Feinpulver und Kristallwürfel) in winzigen Mengen in die MgCl_2 -reichen Lösungen eingebracht (s. Tabelle 4.6a). Die zu Keimbildungsversuchen verwendeten Keime sind in Tabelle 4.5 und Abbildung A1 im Anhang dargestellt.

Tabelle 4.5: Zu Keimbildungsversuchen verwendete Keime mit Formel und Herkunft.

Name	Formel	Herkunft
Ascharit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Vikersund (Norwegen)
Heidornit	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2\text{Cl}(\text{OH})_2$	Frenswegen (Nordhorn)
Ulexit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Boron (Kalifornien)
Hydroboracit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Inder (Kazakhstan)
Boracit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	Lüneburg (Deutschland)

Probenherstellung, Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Zum Versuch mit Keimen wurden die obengenannten 5 Minerale jeweils in sehr geringen Mengen (0.05 g bis 0.1 g) Lösungen zugesetzt, welche aus 50 ml heissgesättigter Borsäurelösung und 25 g MgCl_2 oder 25 g $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ hergestellt wurden. Die Versuche wurden über einen Zeitraum von 6 Wochen durchgeführt. Vor den RDA-Messungen wurden die Bodenkörper filtriert, mit Ethanol gewaschen, getrocknet und gemahlen. Parallel wurden die Ausgangsmaterialien aller 5 Minerale zur Kontrolle gemessen.

Dazu wurde noch ein Versuch durchgeführt, bei dem die Lösung Q (50 ml) mit und ohne 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ versetzt und jeweils ein Boracitwürfel (8 bis 20 mg) darin platziert wurde. Nach einwöchiger Reaktionszeit wurde der Boracitwürfel mikroskopiert.

Aufwachsungen auf dem Boracitwürfel (ca. 20 mg), welcher sich eine Woche lang bei 25 °C in Lösung Q (50 ml) befand (Versuchs-Nr.:5), wurden bei mikroskopischen Untersuchungen nicht gefunden. Es konnten keine offensichtlichen Änderungen auf dem Würfel nachgewiesen werden. Ein gleiches Ergebnis (bzw. keine Aufwachsung auf dem Boracit-Kristall) wurde bei dem Versuch von 10 ml Lösung Q mit 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 8 mg/14 mg Boracitwürfeln über 3 Tage bei 150 °C in Teflon-Tiegeln erhalten (Versuchs-Nr.:4). Es wurden nur KCl, NaCl, Carnallit und Kieserit im Bodenkörper gefunden.

Die Messergebnisse mittels RDA sind in Tabelle 4.6a zu finden. Die Borsäure der Ausgangslösungen wurde durch die Änderung des Gleichgewichts ausgefällt und im Bodenkörper nachgewiesen, deswegen konnten noch Bodenkörper gefunden werden.

Tabelle 4.6a: Messergebnisse der Keimbildungsversuche mit der RDA. Die Bodenkörper wurden mit Ethanol gespült. Die mit * und # gekennzeichneten pH-Werte änderten sich nach Zugabe der Minerale fast nicht. Abkürzung: Lsg. = Lösung.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanz (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Keimbildungs-Versuche
21.10.10 (4)	10 ml Lsg. Q +0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +	14 mg Boracit-Würfel		150 °C / 3 Tage	KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit	
		8 mg Boracit-Würfel			KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit	
21.10.10 (5)	50 ml Lsg. Q +	ca. 20 mg Boracit-Würfel		25 °C/ 7 Tage	Kein Bodenkörper Keine Keimbildung auf Boracit-Kristall	
24.10.10 (6)	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 + 25 g MgCl_2 +	100 mg Ulexit	*	25 °C/ 42 Tage	Borsäure	
		50 mg Ascharit	*		Borsäure, Kurnakovit	
		100 mg Heidornit	*		Borsäure	
		100 mg Hydroboracit	*		H_3BO_3	
		100 mg Boracit	*		Boracit, Borsäure	
24.10.10 (7)	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 + 25 g $\text{MgCl}_2, \text{CaCl}_2$ +	100 mg Ulexit	#	25 °C/ 42 Tage	$\text{B}(\text{OH})_3$, Ulexit,	
		50 mg Ascharit	#		Borsäure, Magnesit	
		100 mg Heidornit	#		$\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
		100 mg Hydroboracit	#		Borsäure, Gips	
		100 mg Boracit	#		$\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	

Die Ausgangsmaterialien sind nicht rein, sondern enthalten auch Nebenkompenten, z. B. kommen im Rohmineral Ascharit noch ein paar wenige Borate sowie Magnesit vor. Zur Kontrolle der Versuche wurden die Ausgangsmaterialien mit der RDA analysiert, die Messergebnisse stehen in Tabelle 4.6b.

Tabelle 4.6b: Kontrollmessung durch die RDA zur Reinheit der für die Versuche verwendeten Keime.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Festkörper)	Produkte (Festkörper)	Kontrollmessung
11.10.10 (8)	Ulexit	Ulexit, Aksait	
	Ascharit	Magnesit, Ascharit	
	Heidornit	Heidornit als Hauptkomponente	
	Hydroboracit	Hydroboracit	
	Boracit	Boracit, Carnallit,	

Bei der Messung des für die Versuche verwendeten Keimbildungsminerals Staßfurtit (Versuchs-Nr.:8) ist erkennbar, dass dieses Mineral zusammen mit Carnallit auftritt.

Auch D'ANS *et al.* (1957) erwähnten, dass Boracitbildung in Carnallitsalzgesteinen oder während der Carnallitabscheidung vorkommen könnte.

Es wurden keine Änderungen des pH-Werts festgestellt. Bei den Versuchen der Keimbildung mit den fünf oben aufgelisteten Keimbildungsmineralen wurde keine Boracitbildung festgestellt. In den Versuchen mit den anderen vier Rohmineralen wurden keine neuen Borate gefunden.

4.5 Eindunstungsversuche

Zur Modellierung einer eventuellen Reaktion zwischen Lösung R und im Abfall anfallendem Bor wurden Eindunstungsversuche durchgeführt, weil die vor der Einlagerungskammer 12 auf der 750m-Sohle der Asse auftretende Salzlösung eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die Lösung R im quinären System aufweist. Über den Punkt R hinaus läuft die Eindunstung entlang der Kristallisationsbahn R bis Z. Deshalb wurde für die Eindunstungsversuche die Lösung R verwendet. Die Temperatur unter Tage auf der 750m-Sohle beträgt ungefähr 33 °C. Als Versuchstemperatur wurde 37 °C gewählt, weil diese Temperatur im Bergwerk Asse auf der 750m-Sohle nicht überschritten werden kann.

Probenherstellung, Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Da das im Abfall anfallende Bor in Form von Borsäure und/oder Metaborat existiert, wurde für diesen Versuch Borsäure verwendet.

In einer Glasflasche wurden 500 ml Lösung R (Lösung des quinären Systems bei 25 °C, bei NaCl-Sättigung) mit ca. 25 g Borsäure (Löslichkeit im Wasser 50 g/L) versetzt. Die hergestellte Versuchslösung wurde konstant bei 37 °C eingedunstet. Nach jedem Zeitschritt (eine Woche) wurde eine Probennahme des Bodenkörpers durchgeführt. Danach wurden die Lösungen ohne Bodenkörper in eine neue Glasflasche überführt und für die weitere Eindunstung vorbereitet. Die Bodenkörper wurden nach dem Filtrieren und Trocknen mit der RDA gemessen.

Dazu wurden noch zwei vergleichbare Reihen von Eindunstungsversuchen mit unterschiedlichen Mengen Bischofit und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zum Puffern des pH-Werts durchgeführt (s. Tabelle 4.7).

Ergebnis

Das durch die RDA gewonnene Messergebnis wird nach dem Zeitverlauf in Abbildung 4.7 dargestellt (die Röntgendiffraktogramme der Versuchsergebnisse werden im Anhang als Versuchs-Nr: 14 bezeichnet).

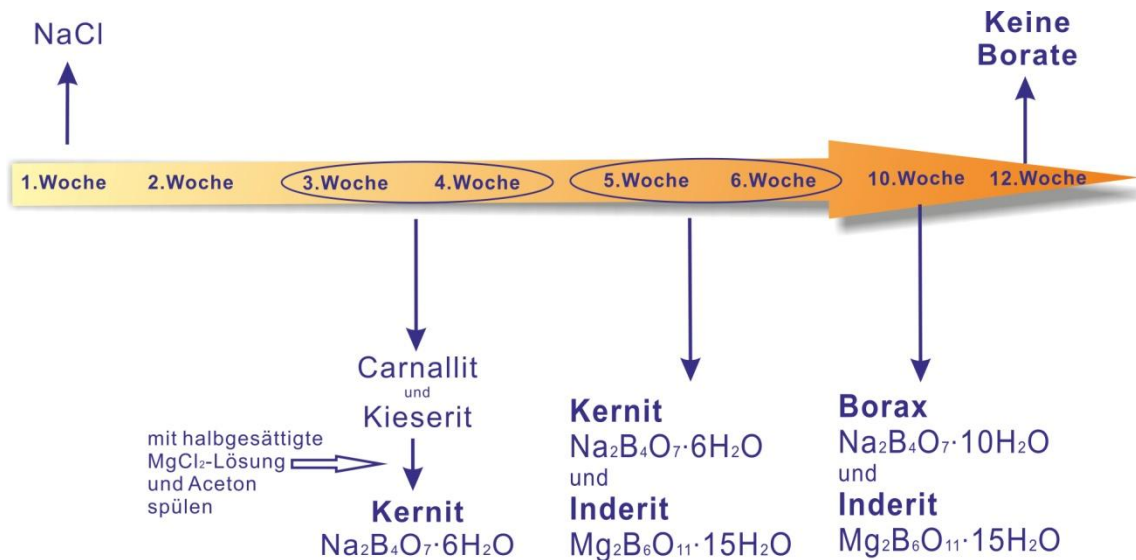


Abbildung 4.7: Zeitverlauf der RDA-Messergebnisse für die Eindunstungsversuche. 500 ml Lösung R + ≥ 25 g Borsäure (Löslichkeit 50 g/l) bei 37 °C zur Eindunstung.

Da die Lösungen des quinären Systems an NaCl gesättigt sind, wurde am Anfang (in der ersten Woche) des Eindunstungsversuchs NaCl kristallisiert. Das Messergebnis änderte sich auch nach dem Waschen des Bodenkörpers mit halbgesättigter NaCl-Lösung nicht. Die Lösung lag noch nicht im Bereich von R (bei 37 °C), d. h. der Punkt R wurde noch nicht erreicht. Die chemische Zusammensetzung der hier hergestellten Lösung R entspricht rechnerisch der 25 °C-Isotherme des Jänecke-Dreiecks. Die Eindunstung der Lösung erfolgte bei 37 °C nur solange, bis durch die Fällung von Carnallit und Kieserit der Punkt R erreicht wurde (3. Woche).

Nach zwei Wochen konnten Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und noch etwas NaCl im Bodenkörper nachgewiesen werden, d. h. der Punkt R des quinären Systems war erreicht. Da das Mineral Carnallit sehr viele Röntgenreflexe (RDA) aufweist, war es zur Identifizierung von anderen Phasen notwendig, dieses zunächst auszuwaschen. Dazu wurde der Bodenkörper mit halbgesättigter MgCl_2 -Lösung und anschließend mit Aceton gespült. Dann wurde eine erneute Messung durchgeführt, in der das Na-Borat Kernit ($\text{MgB}_{12}\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde.

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

Im Laufe der Zeit (in der 5. und 6. Woche) konnte zusätzlich das Mg-Borat Inderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.8).

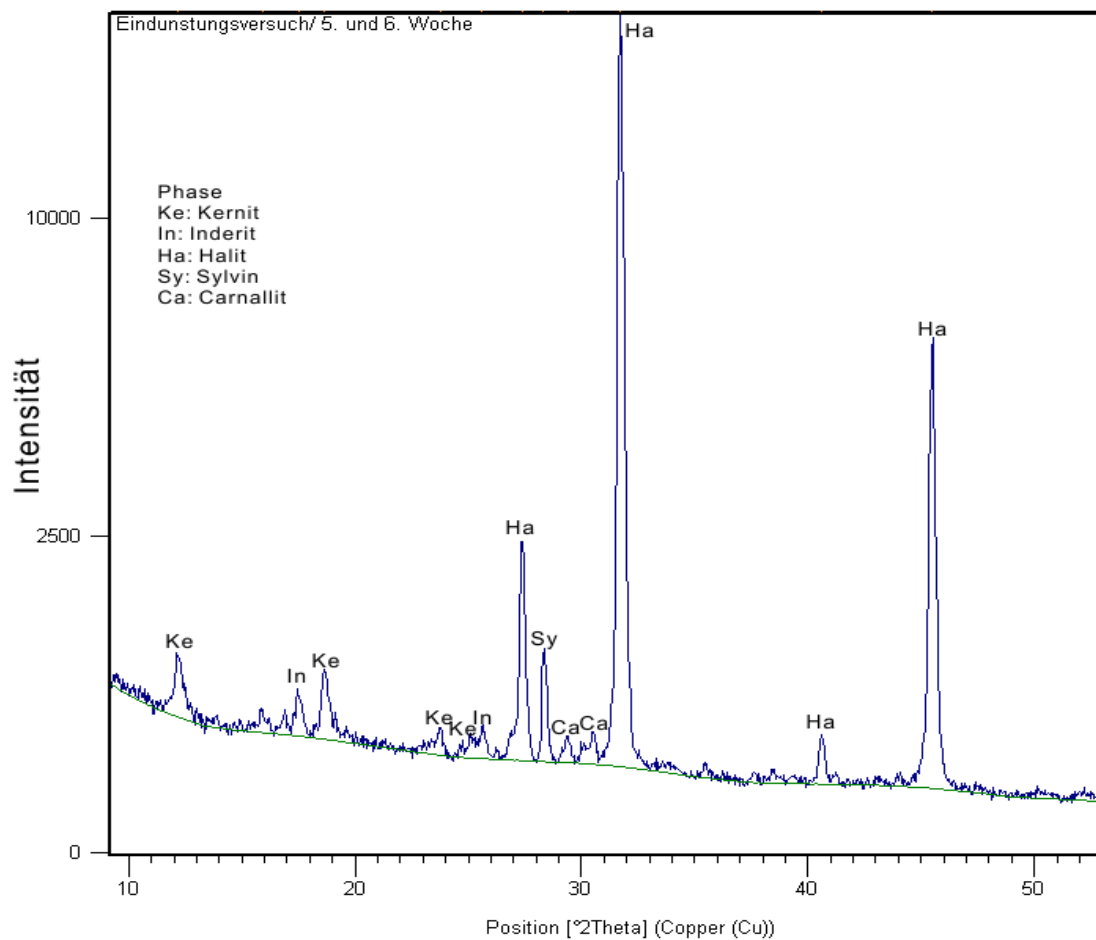


Abbildung 4.8: Ausschnitt (2θ im Bereich 10-52 °) des Röntgendiffraktogramms vom Eindunstungsversuch (50 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung + 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5. Und 6. Woche).

Nach weiteren 4 Wochen wurde neben Inderit auch Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gefunden (Kernit wandelte sich durch Aufnahme von 4 weiteren Molekülen Kristallwasser in Borax um). Bei weiteren RDA-Messungen des Bodenkörpers wurden im Laufe der Zeit (nach ca. 12 Wochen) keine Borate mehr gefunden. Dies könnte daran liegen, dass der Bodenkörper bei diesem Eindunstungsversuch bei jedem Schritt aus der Versuchsflasche herausgenommen wurde; die Restlösung wurde in eine neue Flasche zur weiteren Eindunstung überführt. Dabei scheint das gelöste Bor innerhalb von 10 bis 12 Wochen soweit durch die Bildung von Inderit und

Kernit gebunden worden zu sein, dass für weitere Borate mit Hepta-Polymerisierung nicht mehr ausreichend Bor vorhanden war.

Die Polymerisierung des Bors zu Heptaboraten (z. B. Boracit) schien bei diesem Versuch nicht stattzufinden. Dies könnte daran liegen, dass es nur in alkalischen Milieus zur Polymerisation kommt, die Versuche aber in einem sauren Milieu erfolgten (pH=4.5).

In diesen Versuchen (Versuchs-Nr.: 9 und 11, s. Tabelle 4.7) wurde der pH-Wert durch Zugabe einer veränderlichen Menge von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (mit geringen Gehalten an MgO sowie Hydromagnesit) in den neutralen Bereich gebracht. Bei dem Versuch mit Magnesiumsulfat (pH-Wert=6.68 am Anfang) wurden die Röntgenreflexe von Inderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) durch die RDA-Messung erkannt (siehe Abbildung 4.9), waren jedoch nicht sehr deutlich. Der pH-Wert nahm im Laufe der Zeit langsam zu, schon am 20. Tag wurden Werte nahe 7 gemessen.

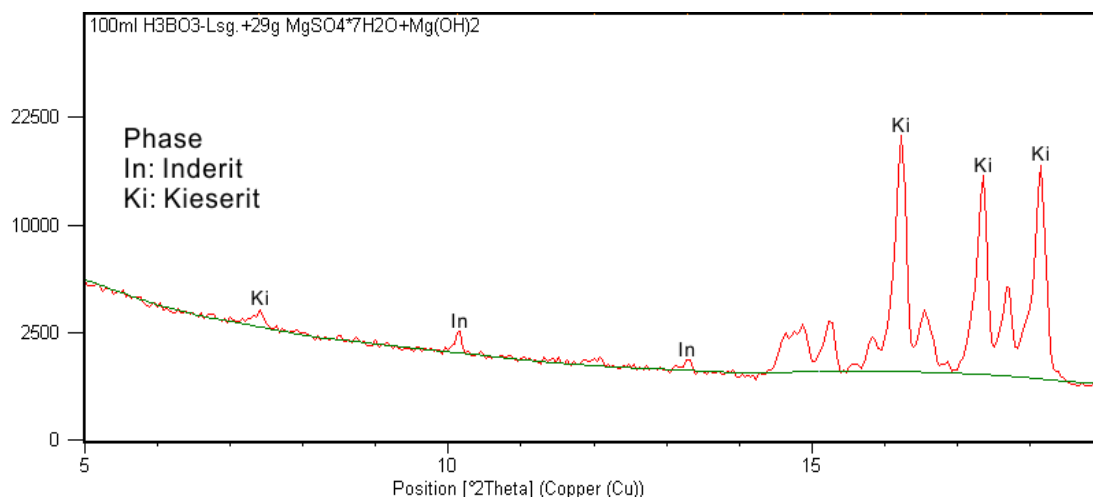


Abbildung 4.9: Ausschnitt (2 θ im Bereich 5-19 °) des Röntgendiffraktogramms vom Eindunstungsversuch (Versuchs-Nr.:9 mit 100 ml heissgesättigter H₃BO₃-Lösung, 28,75 g Kieserit und etwas Mg(OH)₂).

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

Tabelle 4.7: Eindunstungsversuche zur Mg-Borat-Synthese mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zum Puffern des pH-Werts bei 37 °C. Inderit: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
05.11.10 (9)	100 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung +	+ 50.36 g Bischofit + wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	7.17	37 °C/ 4 Tage	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Bischofit
		+ 28.75 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.68	37 °C/ 20 Tage	Kieserit Inderit
05.11.10 (10)	Kontrollmessung $\text{Mg}(\text{OH})_2$				$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Hydromagnesit
16.12.10 (11)	150 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung +	+ 50 g Bischofit + wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.91	37 °C/ 20 Tage	Bischofit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO
					lange Spülen → $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO

Eine andere Reihe von Eindunstungsversuchen (Versuchs-Nr.: 12 in Tabelle 4.8) wurde durchgeführt, bei der 50 ml heissgesättigter H_3BO_3 -Lösung ca. 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Zuführung der für die Boracitbildung notwendigen Mg- und Cl-Ionen zugesetzt wurden.

Tabelle 4.8: Eindunstungsversuche von Borsäure und Bischofit bei 37 °C/Bodenkörper. Die mit + gekennzeichneten Bodenkörper wurden lange gründlich mit Wasser gespült. Abkürzung: Lsg.=Lösung. Aksait: $\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
09.11.10 (12)	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung + ca. 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2.08	37 °C/10 Tage	Bischofit
				37 °C/13 Tage	Bischofit
					Bischofit +
				37 °C/13 Tage	H_3BO_3 -keine Eindunstung
				37 °C/18 Tage	Bischofit +
			≈5.5	37 °C/30 Tage	Bischofit, Aksait
				37 °C/30 Tage	Bischofit, Aksait +
				37 °C/37 Tage	Bischofit, Aksait
				37 °C/37 Tage	Bischofit, Aksait +
30.11.10 (13)	25 ml Lsg. +	1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4.88	37 °C/6 Tage	Bischofit, NaCl, Aksait +
		2 g H_3BO_3	2.32	37 °C/6 Tage	H_3BO_3 +

Borsäure ist zuerst ausgefallen und Bischofit löste sich fast komplett in der Lösung auf (s. Versuchs-Nr.:12, nach 13 Tagen ohne Eindunstung). Der am Anfang des Versuchs ausgefallene Bodenkörper bestand aus Bischofit (bis 18 Tage). Trotz

langer Spülung des Bodenkörpers mit Wasser änderten sich die RDA-Messergebnisse nicht. Nach ca. 1 Monat bildete sich das Mg-Borat Aksait $\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (siehe Abbildung 4.10, die Peaks von Aksait sind gekennzeichnet, die restlichen Peaks gehören zu Bischofit), was in der Erhöhung des pH-Werts der Lösung begründet sein könnte.

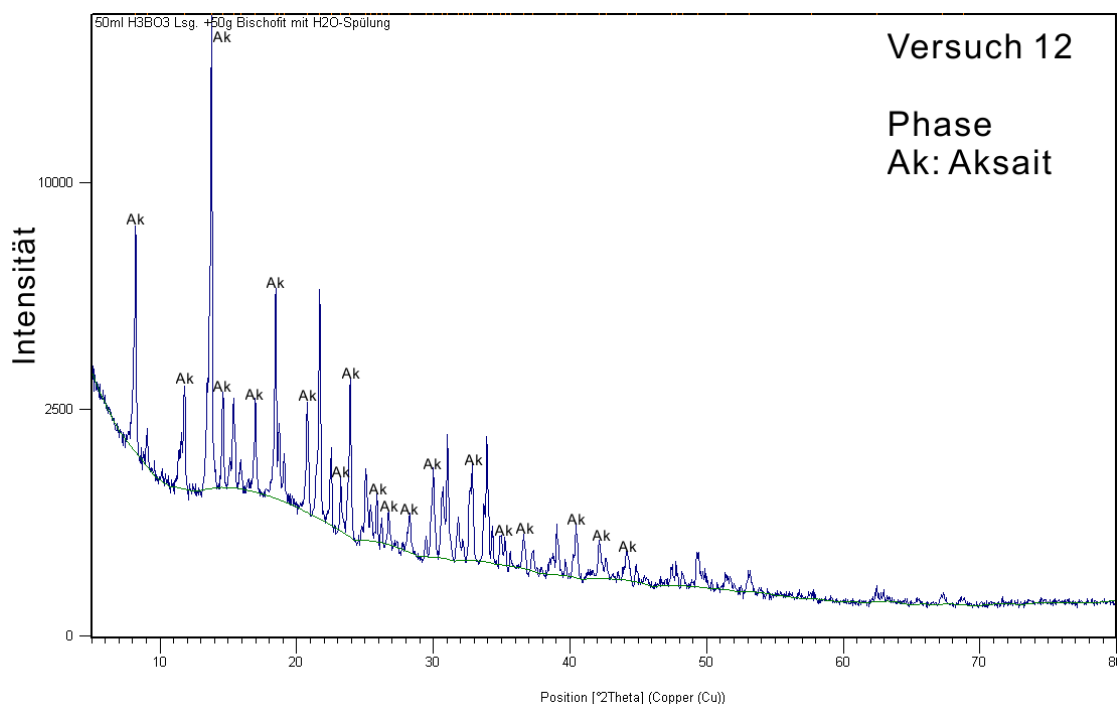


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramm des Versuchs 12 (50 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung + 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

In einem weiteren Versuch (Versuchs-Nr.:13 in Tabelle 4.8) wurde die Ausgangslösung (gleich wie die im Versuch 12 zugesetzte Lösung, 50 ml heissgesättigte H_3BO_3 -Lösung + ca. 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) auf zwei 25 ml Flaschen verteilt, von denen einer 1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und der anderen 2 g Borsäure zugeführt wurden. Nach 6-tägiger Eindunstung wurde Aksait im Versuch (pH=4.88) mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gefunden. Auch bei längerer Spülung mit Wasser wurde Aksait im Bodenkörper nachgewiesen. Im Versuch (pH=2.32) mit H_3BO_3 wurde kein Borat gefunden, lediglich ausgefallene Borsäure.

4.6 Hydrothermalversuche

Da bei den bisherigen Versuchsreihen keine Boracit-Bildung nachgewiesen werden konnte, wurden Hydrothermalversuche durchgeführt. Durch vorliegende Untersuchungen wie z. B. Eindunstungsversuche und Keimbildungsversuche konnte während der Versuchsreihen keine Boracitbildung, jedoch eine Borpolymerisierung nachgewiesen werden. Wie im Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, ist eine sekundäre Zufuhr des Bors in die Lösungen unter hydrothermalem Milieu wahrscheinlich. Die von VAN'T HOFF genannte Temperatur von 265 °C hat allerdings nie in boracitführenden Salzlagerstätten des norddeutschen Perms geherrscht. Durch postpermische Versenkung (Diagenese) können ca. 100 °C erreicht worden sein. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden zur Beschleunigung der Reaktion und Modellierung möglicher hydrothormaler Bedingungen bei etwas höherer Temperatur im Teflontiegel durchgeführt.

Probenherstellung und Versuchsvorgang

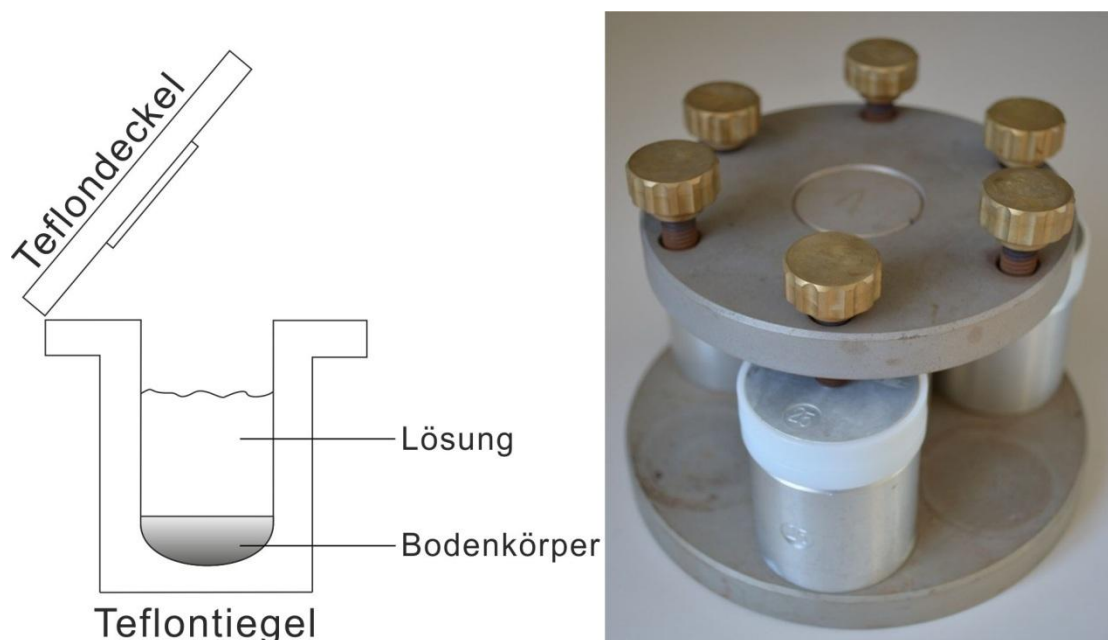


Abbildung 4.11: Schematische Skizze des in den Hydrothermalversuchen verwendeten Druckaufschlußsystems nach HEINRICHS *et al.* (1986).

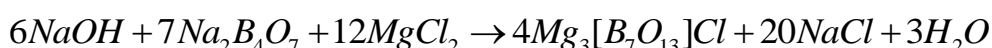
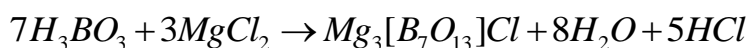
Für die Hydrothermalversuche wurden unterschiedliche Lösungs–Festkörper–Mischungen hergestellt, in die Teflontiegel gefüllt und unterschiedlich lang bei Temperaturen zwischen 65 und 180 °C im Ofen erhitzt. Eine schematische Skizze sieht man in Abbildung 4.11.

Um Peaks der eventuell gebildeten Borate vom Einfluss von z. B. Bischofit freizustellen, wurden die Bodenkörper sorgfältig 1- bis 2-mal mit Wasser gespült.

Die Messergebnisse werden nach den Ausgangsmaterialien für Boracit-Synthesen im folgenden Text aufgeführt.

Salzlösung- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_3\text{BO}_3$ für Boracit-Synthesen

Da das Bor in der Asse in Form von Na-Boraten und verfestigter Borsäure vorkommt, wurden die Versuche der Mischung von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_3\text{BO}_3$ mit Basislösungen anhand der unten angenommenen Reaktionen durchgeführt, wobei MgCl_2 für den Mg-Gehalt der Lösung steht.



Die Reaktion mit H_3BO_3 führt zu einer Lösung, die saurer ist als die Ausgangslösung. Um die unerwünscht sauren Bedingungen zu vermeiden, lässt sich unter Gebrauch von OH^- (6NaOH) Boracit in neutraler Lösung theoretisch darstellen. Ein alkalisches Milieu ist in MgCl_2 -führenden Salzformationen jedoch nicht realistisch und daher wurden die Versuche ohne Zugabe von NaOH durchgeführt.

Die Experimente (neun Basislösungen, jeweils in 50 ml mit 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zugesetzt), die ab dem 06.05.2010 im Ofen bei 65 °C lagerten, wurden über einen langen Zeitraum regelmäßig gemessen (siehe Tabelle 4.9).

In den Bodenkörpern der Experimente (Versuchs-Nr.: 1 in der Tabelle 4.2) von C, D und H (relativ Mg-ärmeren Lösungen im Vergleich mit z. B. den Lösungen R und Q) mit 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wurden keine Borate nachgewiesen. Nur im Experiment 15 wurde nach 6-monatiger Laufzeit etwas Aksait gemessen. Nach längerer Reaktionszeit waren die Peaks (RDA) für das Mineral Aksait allerdings verschwunden (Versuchs-Nr.:16). Zur Überprüfung der Bildungsmöglichkeit von Aksait wurde ein erneuter Versuch (Versuchs-Nr.:17) mit einer geringeren Menge (10 ml) von Lösung D und 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ im Teflon-Tiegel 8 Tage lang bei 90°C durchgeführt, bei dem auch schwache Röntgenreflexe von Aksait im Bodenkörper nachweisbar war. Im Bodenkörper des Versuchs 17 sind dagegen nur Bischofit und H_3BO_3 ausgefallen.

Tabelle 4.9: Messergebnisse zu den Versuchen von Basislösungen mit Boraten ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und H_3BO_3) bei 65 °C und 90 °C.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
Langzeit-Versuchsreihe ab 06.05.10, Messung erfolgte nach 14 Tagen (Auszug aus der Tabelle 5.2, Versuchs-Nr.: 1)					
06.05.10	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C	KCl, NaCl
Langzeit-Versuchsreihe ab 06.05.10, Rückstand mit Ethanol gespült					
06.05.10 (15)	50 ml Lösung C	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C/ 6 Monate	NaCl (ein Kristall im Bodenkörper ausgefallen)
					KCl, NaCl
	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl, Aksait
	50 ml Lösung H	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl
06.05.10 (16)	50 ml Lösung C	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C/ 11 Monate	NaCl
	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl
	50 ml Lösung H	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl
Versuche bei 90 °C in kürzerer Zeit im Teflon-Tiegel , Spülung erfolgte mit Wasser					
11.01.11 (17)	10 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		90 °C/ 8 Tage	Aksait
	5 ml Lösung D	+ 0.5 g H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃ , Bischofit

Bei den weiteren Versuchsreihen (Versuchs-Nr.: 18 in Tabelle 4.10) mit Lösung Q, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und winzigen Mengen von Boracit (12-13 mg Pulver, Durchmesser < 125 μm) wurde die Temperatur auf 150 °C eingestellt. Es schien sich Ascharit gebildet zu haben, und Na-Borate bildeten sich bei dem Versuch (Versuchs-Nr.: 3) ohne Zugabe von Boracit neu. Der Bodenkörper, in dem Ascharit gefunden wurde, wurde noch mal länger mit Wasser gespült. Danach wurden die Peaks (RDA) vom Ascharit deutlicher. Nach Eingrenzung auf die in der Probe vorhandenen Elemente bei der Auswertung des Diffraktogramms ist der breite Peak bei $14.1^\circ 2\theta$ der Hauptlinie des Ascharits zuzuordnen. Aufgrund der schlechten Kristallinität sind nachweisschwächere Linien des Ascharits vom Untergrund überdeckt.

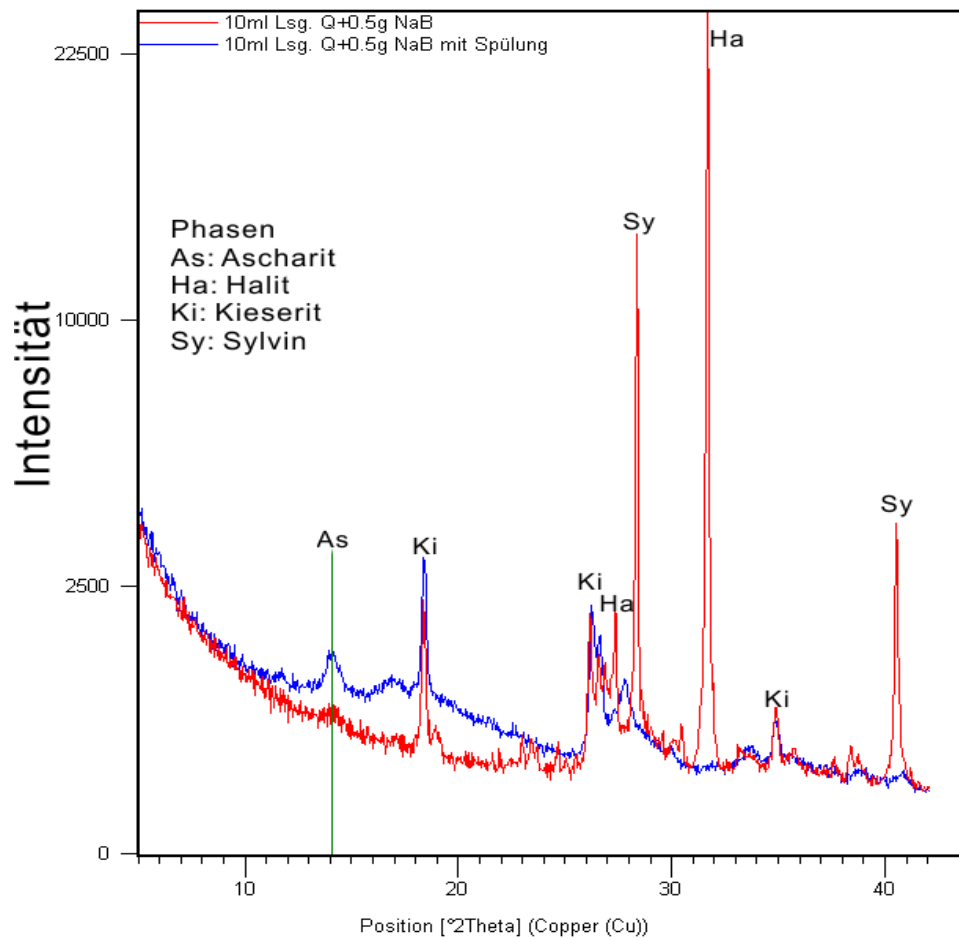


Abbildung 4.12: Ausschnitt (im Bereich $5-42^{\circ} 2\theta$) des Röntgendiffraktogramms von Versuch 3 (rot: 10 ml Lösung Q+0.5 g Na-Borat ohne Wasserspülung, blau: mit Wasserspülung, grüne Linie: Hauptpeak von Ascharit)

Bei den Versuchen (Temperatur $> 100^{\circ}\text{C}$) ist des Öfteren ein Verlust an Lösungsmittel durch Dampfbildung zu erkennen gewesen. Daher wurden die folgenden Versuche weitestgehend bei $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Bei dem Versuch mit Lösung R (Versuchs-Nr.: 19) konnte keine Borpolymerisierung nachgewiesen werden.

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

Tabelle 4.10: Messergebnisse zur Lösung Q- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Boracit Synthesen von hydrothermalen Versuchen. Abkürzung: NaB = $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
21.10.10 (18)	10 ml Lösung Q + 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇ +	13 mg Boracit (Pulver)		150 °C/ 3 Tage	KCl, NaCl, Carnallit, Boracit, Kieserit,
		12 mg Boracit (Pulver)			KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit, Boracit
			KCl, NaCl, Kieserit,		
			KCl, NaCl, Kieserit, Ascharit ,		
21.10.10 (3) Auszug T. 5.4	Kontrollmessung, Bodenkörper (Versuchs-Nr. 3) zur Bestimmung der Peaks vom Ascharit lange mit Wasser gespült				Ascharit , Kieserit
27.10.10 (19)	10 ml Lösung R + 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇ +	18.5 mg Boracit (Pulver)		100°C/ 21 Tage	Boracit, NaCl
					KCl, NaCl, Kieserit
					KCl, NaCl, Kieserit
Kontrollmessung zu Peaks von Boraciten in Bodenkörpern des Versuchs (19) Ausgangsfestkörper mit und ohne Spülung					
27.10.10 (20)	20 mg Boracit +	0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			Peaks ähnlich wie im Versuch 19 (mit Wasserspülung)
		0.1 g Na ₂ B ₄ O ₇			Peaks vom Boracit stark (mit Wasserspülung)
	20 mg Boracit +	0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			schwache Peaks vom Boracit (wegen NaB) (ohne Spülung)
	Boracit (winzige Menge) +				schwache Peaks vom Boracit (wegen NaB) (ohne Spülung)

Da in den Versuchen (Versuchs-Nr.: 18, 19) Boracit im Bodenkörper gefunden wurde, musste überprüft werden, ob sich durch die Zugabe eines winzigen Boracit-Keims neuer Boracit bildet, wozu Versuch 20 durchgeführt wurde. Durch den Vergleich der Peak-Intensitäten (RDA) von Boracit im Bodenkörper mit dem im Ausgangsmaterial (Kontrollmessung, Versuchs-Nr.: 20, 20 mg Boracit + 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mit Spülung mit Wasser) konnte die Neubildung von Boracit ausgeschlossen werden, da sich die Peaks (RDA) der Boraciten im Bodenkörper des Versuchs (Versuchs-Nr.:19) und der in der Kontrollmessung (Versuchs-Nr.:20) zugesetzten Ausgangsmaterialien nahezu vollständig überlagerten.

MgCl₂ – Ascharit - Borate für Boracit-Synthesen

Ascharit hat eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie Boracit. Bei den letzten Versuchen wurde Ascharit nachgewiesen und darum wurde die Reaktion vom Ascharit direkt durch Zugabe von Cl in die MgCl₂-gesättigte Lösung und Zufuhr von Bor bei 65 °C mit einer Dauer von 15 Tagen nachgestellt.

Aus den Keimbildungsversuchen (Versuchs-Nr.: 6 und 7 in Tabelle 4.6a) war bekannt, dass Ascharit als Keim durch Zugabe von MgCl₂ und H₃BO₃ nicht zur Boracitbildung führen konnte. Hier wurde nun eine größere Menge von Ascharit (ca. 1 g) der borathaltigen (H₃BO₃ und Na₂B₄O₇) MgCl₂-Lösung (20 ml) im Teflon-Tiegel zugesetzt. Dieser Versuch (Versuchs-Nr.: 22 in Tabelle 4.11) erfolgte bei 65 °C über einen Zeitraum von 15 Tagen. Der Versuch konnte kein aus dem zugesetzten Ascharit gebildetes Boracit nachweisen.

Tabelle 4.11: Messergebnisse MgCl₂-Ascharit-Bor-Boracit-Synthesen von hydrothermalen Versuchen. Ascharit: Mg₂B₂O₅·H₂O.

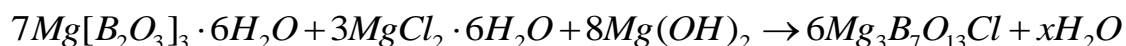
Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)	pH	T/t	Produkte (Festkörper)	
Test-Versuch bei Raumtemperatur, Spülung erfolgt mit Wasser					
04.11.10 (21)	10 ml heissgesättigte H ₃ BO ₃ +	0.436 g Ascharit		65 °C/ 5 Tage	H ₃ BO ₃ , MgCO ₃ , Ascharit
Versuch bei 65°C, Spülung erfolgt mit Wasser					
29.11.10 (22)	20 ml MgCl ₂ -Lsg.+ 1 g H ₃ BO ₃ +	1 g Ascharit		65 °C/ 15 Tage	Keine Boracitbildung
					H ₃ BO ₃ , Bischofit
	20 ml MgCl ₂ -Lsg.+ 1 g Na ₂ B ₄ O ₇ +	1 g Ascharit			Keine Boracitbildung
					Bischofit, NaCl, Aksait

Borat (Aksait) für Boracit-Synthesen

Bei dem Eindunstungsversuch (Versuchs-Nr.: 12 in Tabelle 4.8, 50 ml heissgesättigte Borsäure-Lösung und 50 g Bischofit bei 37 °C) wurde nach ca. 1 Monat Aksait im Bodenkörper gefunden. Diese Bodenkörper wurden separiert und bei 80-90 °C 10-20 Tage lang eine Boracitbildung versucht. Mit unten dargestellter Versuchsreihe (Versuchs-Nr.: 23 und 24) wurde überprüft, ob das Bischofit als Cl-Quelle für vorhandenes Borat (z. B. hier Aksait) das Chlor und ein MgCl₂-reiches Milieu anbieten könnte, und damit eine Hexa-Borpolymerisierung möglich ist.

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

Die separierten Bodenkörper aus diesen Eindunstungsversuchen enthielten ca. 30 % Aksait und ca. 70 % Bischofit. Bischofit war im Verhältnis der Reaktionsgleichung im Überschuss. Aus den Komponenten könnte sich folgende Gleichung ergeben:



Dazu wurden Brucit $Mg(OH)_2$ und ein wenig Wasser zugesetzt.

In diesen Versuchen (s. Tabelle 4.12) wurde jedoch kein Anzeichen für Boracitbildung festgestellt, bei höherer Temperatur und kürzerer Zeit (Versuchs-Nr.: 23) wurde Ascharit gebildet.

Tabelle 4.12: Messergebnisse vom Borat (Aksait) zu Boracit-Synthesen von hydrothermalen Versuchen. Abkürzung: EindV = Eindunstungsversuch.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
16.12.10 (23)	2.3 g Rückstand aus EindV 09.11.10 +	1.8 g $Mg(OH)_2$		80 °C/ 20 Tage	Hauptsächlich Bischofit, wenig $Mg(OH)_2$
		0.5 ml H_2O			
11.01.10 (24)	0.18 g Rückstand aus EindV 09.11.10 +	0.14 g $Mg(OH)_2$		90 °C/ 10 Tage	Ascharit- $MgBO_2(OH)$
		0.1 ml H_2O			

Bischofit - Borat zu Boracit-Synthesen

Eine direkte Umbildung von Aksait zu Boracit ist entsprechend der letzten Syntheseveruche (Versuchs-Nr.: 23 und 24) wahrscheinlich unmöglich. Aksait bildet sich in $MgCl_2$ -reicher und $Na_2B_4O_7$ enthaltender Lösung bei etwas höherer Temperatur. In der Lösung, die Borsäure enthält, fallen keine Borate aus.

Die hier durchgeführten Versuche (Versuchs-Nr.: 25 und 26) waren ähnlich wie die im Kapitel 2.3.2 vorgestellten Syntheseverfahren (Schmelze von Bischofit und Borax mit einer geringen Menge Wasser, nach DE GRAMONT, 1890; D'ANS & BEHRENDT, 1957) aufgebaut, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 230 und 290 °C, die Reaktionszeit zwischen 2 und 5 Tagen betrug und eine geringe Menge Wasser zugesetzt wurde. Bei $T > 200$ °C kann sich also Boracit bilden, jedoch bei den hier gewählten Temperaturen nicht.

Nach 3 Tagen bei 180 °C wurde kein Boracit nachgewiesen. Ein trockenes Milieu bei relativ niedriger Temperatur (< 200 °C) scheint für die Bildung von Boraten (hier Aksait und $\text{MgBO}_2(\text{OH})$) ungünstig zu sein, da in den Experimenten ohne Wasser keine Borate gefunden wurden.

Tabelle 4.13: Messergebnisse zu Boracit-Synthesen mit Bischofit und Boraten (H_3BO_3 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) von Hydrothermalversuchen.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)			pH	T/t	Produkte (Festkörper)	
17.01.11 (25)	2 ml H ₂ O	+ 2 g H ₃ BO ₃	+ 2 g Bischofit		180 °C / 3 Tage	NaCl	
	0.5 ml H ₂ O					NaCl, Aksait	
						NaCl	
17.01.11 (26)	2 ml H ₂ O	+ 2 g Na ₂ B ₄ O ₇					H ₃ BO ₃ , Bischofit, MgBO ₂ (OH)
	0.5 ml H ₂ O						H ₃ BO ₃
							H ₃ BO ₃ , Bischofit

Borat - Salzlösung - Kieserit - Halit - Carnallit zu Boracit - Synthesen

Für diesen Versuch (Versuchs-Nr.: 27 und 28 in Tabelle 4.14) wurden für die Experimente von der Lösung R ca. 4 ml genommen und die bei der Eindunstung von Lösung R nach Jänecke (1923) ausfallenden Minerale (jeweils 0.2 g) Kieserit, Halit und Carnallit sowie 1 g Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und 1 g Hydroboracit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) zur Reaktion gebracht. Der Zweck des Versuchs war es, zu ermitteln, ob Hydroboracit und Colemanit als Vorstufen von Boracit während der Bildung oder Umbildung der Borate unter hydrothermalen Bedingungen entstehen können.

Durch Messung des Ausgangsmaterials (Versuchs-Nr.: 29) von Colemanit und Hydroboracit konnte nachgewiesen werden, dass neben Colemanit noch Inyoit und neben Hydroboracit noch Gips vorliegt.

Nach 14 Tagen konnte Ascharit im Bodenkörper des Experiments (Versuchs-Nr.: 27) gefunden werden (nach 5 Tagen noch nicht nachweisbar). Das Calcium im Colemanit und Hydroboracit hat das im Kieserit enthaltene Sulfat gebunden und deswegen war Anhydrit im Bodenkörper jeder Probe nachweisbar.

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

Tabelle 4.14: Messergebnisse von hydrothermalen Versuchen zur Boracit - Synthese.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
08.03.11 (27)	4 ml Lösung R + 0.2 g Kieserit + 0.2 g Carnallit	+1 g Colemanit		80 °C /5 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Gips, Halit
				80 °C /14 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Ascharit
08.03.11 (28)	0.2 g Carnallit + 0.2 g Halit	+1 g Hydroboracit		80 °C /5 Tage	Hydroboracit, Anhydrit
				80 °C /14 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Kieserit
08.03.11 (29)	Ausgangsmaterial-Messung				
	Colemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O)			hauptsächlich Colemanit, CaB ₃ O ₃ (OH) ₅ ·4H ₂ O-Inyoit	
	Hydroboracit (CaMgB ₆ O ₈ (OH) ₆ ·3H ₂ O)			Hydroboracit, Gips	

Salzlösung - Borsäure mit pH-Wert-Puffern zu Boracit - Synthesen

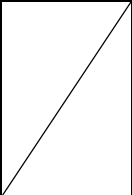
Zum Puffern des pH-Werts wurde Magnesit verwendet, mit dem der pH-Wert im neutralen Bereich (pH=6 bis 7) gehalten wurde. Da durch Neutralisierung des pH-Werts CO_2 freigesetzt wurde, wurde der Teflontiegel an den ersten Tagen nicht ganz verschlossen und nicht zur Beschleunigung der Reaktion in den Ofen gestellt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.15 zu finden.

Aus dem vorherigen Eindunstungsversuch ist bekannt, dass die Aksaitbildung vom pH-Wert der Lösung abhängig ist und im pH-Wert-Bereich von 5 bis 7 stattfindet.

In den Experimenten 30 und 32 mit H_3BO_3 wurden keine Borate gefunden. Nur in dem Experiment 31 wurde Aksait nachgewiesen. In dem Experiment 33 mit MgCO_3 und H_3BO_3 im Verhältnis von 3:2 wurde Aksait gefunden.

Nach 7 Tagen bei 80 °C ließ sich Aksait im Experiment 35 mit ca. 1 g Borsäure und 3 ml Lösung R mit ca. 1 g Magnesit bilden (siehe Abbildung 4.13). Auch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konnte durch die Reaktion mit Säure den pH-Wert puffern. Bei der Kontrollmessung (Versuchs-Nr.: 34) des Ausgangsmaterials gab es fast keinen Unterschied zwischen dem in den Experimenten verwendeten künstlichen und natürlichen Puffermaterial (Magnesit).

Tabelle 4.15: Messergebnisse von hydrothermalen Versuchen mit pH-Wert-Puffern zur Boracit-Synthese. k.: künstlich, n.: natürlich.

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
08.03.11 (30)	4 ml Lösung D +	1 g MgCO ₃ 0.2 g H ₃ BO ₃		80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit
				14 Tage	H ₃ BO ₃ , Hydromagnesit
(31)		0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		5 Tage	Aksait, NaCl
08.03.11 (32)	3 ml Lösung R + 1.5 g Bischofit +	2 g MgCO ₃ 1 g H ₃ BO ₃		80 °C/ 5 Tage	Bischofit, Hydromagnesit
				14 Tage	Mg(OH) ₂ , MgO, Bischofit
17.03.11 (33)	2 ml Lösung R +	0.6 g MgCO ₃ (k.) 0.4 g H ₃ BO ₃		80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, Aksait , Magnesit
		0.4 g MgCO ₃ (n.) 0.4 g H ₃ BO ₃			Magnesit, H ₃ BO ₃ ,
		0.6 g MgCO ₃ (n.) 0.4 g H ₃ BO ₃			Magnesit, Aksait
		0.3 g Mg(OH) ₂ 0.4 g H ₃ BO ₃			Mg(OH) ₂ , MgO, Bischofit
17.03.11 (34)	Kontrollmessung Ausgangsmaterial				
	0.3 g Mg(OH) ₂ +	0.4 g H ₃ BO ₃			Mg(OH) ₂ , H ₃ BO ₃
	0.4 g MgCO ₃ (k.) +	0.4 g H ₃ BO ₃			Hydromagnesit, H ₃ BO ₃ , Magnesit
	0.4 g MgCO ₃ (n.) +	0.4 g H ₃ BO ₃			Hydromagnesit, H ₃ BO ₃ , Magnesit
29.03.11 (35)	3 ml Lösung R +	1.1 g MgCO ₃ (k.) 0.8 g H ₃ BO ₃		80 °C/ 7 Tage	Hydromagnesit, Aksait
		1.1 g MgCO ₃ (k.) 1.0 g H ₃ BO ₃			
		1.1 g MgCO ₃ (k.) 1.2 g H ₃ BO ₃			

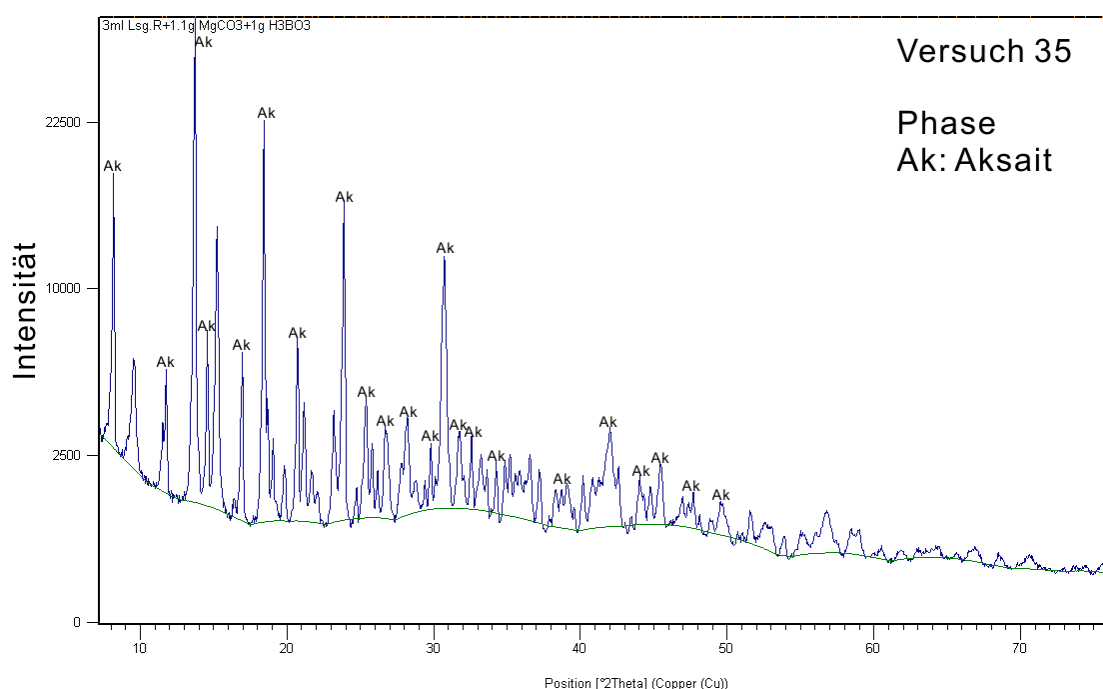


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramm des Versuchs 35 (3 ml Lösung R + 1 g H₃BO₃ + 1 g MgCO₃), die Peaks von Aksait sind markiert, die restlichen Peaks gehören zum Hydromagnesit im Bodenkörper.

Es scheint so zu sein, dass die Kristallisation von Aksait bei hydrothermalen Versuchen (Versuchs-Nr.: 35 mit Lösung R + H₃BO₃ + MgCO₃ bei 80 °C für 7 Tage) besser als bei Eindunstungsversuchen (Versuchs-Nr.: 12 mit 50 ml heissgesättigte H₃BO₃-Lösung + 50 g MgCl₂·6H₂O bei 37 °C für 37 Tage, siehe Abbildung 4.10) gelingt, da die Intensität der Peaks des gebildeten Aksaits stärker hervortreten.

Salzlösung-Na₂B₄O₇- mit pH-Wert Puffern zu Boracit-Synthesen

Bei der letzten Versuchsreihe (Versuchs-Nr.: 30 bis 35 in Tabelle 4.15) wurden die pH-Werte aller Experimente mit Hilfe von Magnesit bis in den neutralen Bereich gebracht. Es konnte keine weitere Borpolymerisierung vom Aksait, auch nicht unter hohen Temperaturen (bis 80 °C), beobachtet werden. Bei diesen Versuchen (Versuchs-Nr.: 36 bis 40 in Tabelle 4.16) mit pH-Wert-Puffern wurde untersucht, ob die pH-Werte der Experimente mit Hilfe von NaOH und KOH bis auf den Wert 9 gebracht werden können, da Sorelphasen (aus basischen Mg-Salzhydraten) bei pH-Werten von 7 bis 9 vorkommen, was wiederum ungünstig für den Versuch einer Synthese von Mg-Boraten ist. Aus diesem Grund wurde der pH-Wert des

Experiments (Versuchs-Nr.: 37, 38 und 40) durch Zugabe von NaOH oder KOH möglichst schnell auf 9 erhöht.

Tabelle 4.16: Messergebnisse von hydrothermalen Versuchen zu Salzlösung- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mit pH-Wert-Puffern zu Boracit-Synthesen.

Ezcurrit: $\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mcallisterit: $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Datum (Nr.)	Ausgangssubstanzen (Lösungen und Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)
30.03.11 (36)	4 ml Lösung R + 0.6 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.6 g MgCO_3 +	100 µl NaOH(30 %)	6.76	80 °C/ 6 Tage	Hydromagnesit, Bischofit
				14 Tage	Hydromagnesit, Bischofit, NaCl
		0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$	ca.6	80 °C/ 6 Tage	Hydromagnesit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Aksait
				14 Tage	Hydromagnesit, NaCl $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Bischofit,
04.04.11		0.3 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$	ca.7	80 °C/ 14 Tage	Hydromagnesit, NaCl, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
11.04.11 (37)	3 ml Lösung R + 160 µl NaOH(65 %) +	0.91g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	7.06	80 °C/ 3 Tage	Hydromagnesit, Magnesit
14.04.11 (38)	3 ml Lösung R + 1.85 ml NaOH(65 %) +	0.8 g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.30	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaCl, Ezcurrit
	3 ml Lösung R + 1.3 ml NaOH(65 %) +	0.7 g Rückstand (47 % Aksait+ 53 % Hydromagnesit)	8.52	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, NaCl
	3 ml Lösung R + 2.3 ml NaOH(65 %) +	1.03 g Rückstand (49 % Aksait+51 % Hydromagnesit)	9.12	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, NaCl, Ezcurrit
09.05.11 (39)	4 ml Lösung R + 1.5 g H_3BO_3 +	3 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$	ca.6	60 °C/ 3 Tage	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$
		1.5 g $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	ca.6	60 °C/ 3 Tage	Hydroboracit, Mcallisterit, Magnesit
				60 °C/ 3 Tage	Hydromagnesit Aksait
		650 µl NaOH(65 %)	ca.6	60 °C/ 7 Tage	H_3BO_3 , Aksait, Hydromagnesit
21.05.11 (40)	6 ml Lösung R + 4.9 ml KOH(43 %) +	2.04g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.36	80 °C/ 4 Tage	Hydromagnesit
	3 ml Lösung R + 1.8 ml KOH(43 %) +	0.87 g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.48	80 °C/ 4 Tage	Hydromagnesit

4. Experimentelle Ansätze und Ergebnisse

In allen Versuchen (Versuchs-Nr.: 36, 39), die mit neutralen pH-Werten durchgeführt wurden, konnte keine Boracitbildung beobachtet, sondern nur die Bildung von Aksait nachgewiesen werden.

In den Bodenkörpern der Experimente (Versuchs-Nr.: 38) von 3 ml Lösung R mit Zugabe von 1.3 bis 2.3 ml Natronlauge sowie Rückstand aus Aksait und Hydromagnesit wurde das Na-Borat Ezcurrit ($\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bei einem pH-Wert > 9 gefunden. Das Na aus der zugesetzten NaOH-Lösung reagierte in der Salzlösung R trotz des ebenfalls enthaltenen Mg bevorzugt mit Bor unter Bildung von Ezcurrit (siehe Abbildung 4.14). Der Hauptpeak von Ezcurrit konnte deutlich in der Abbildung markiert werden, die anderen Peaks sind wegen schwacher Intensität im Diagramm nicht gut darstellbar.

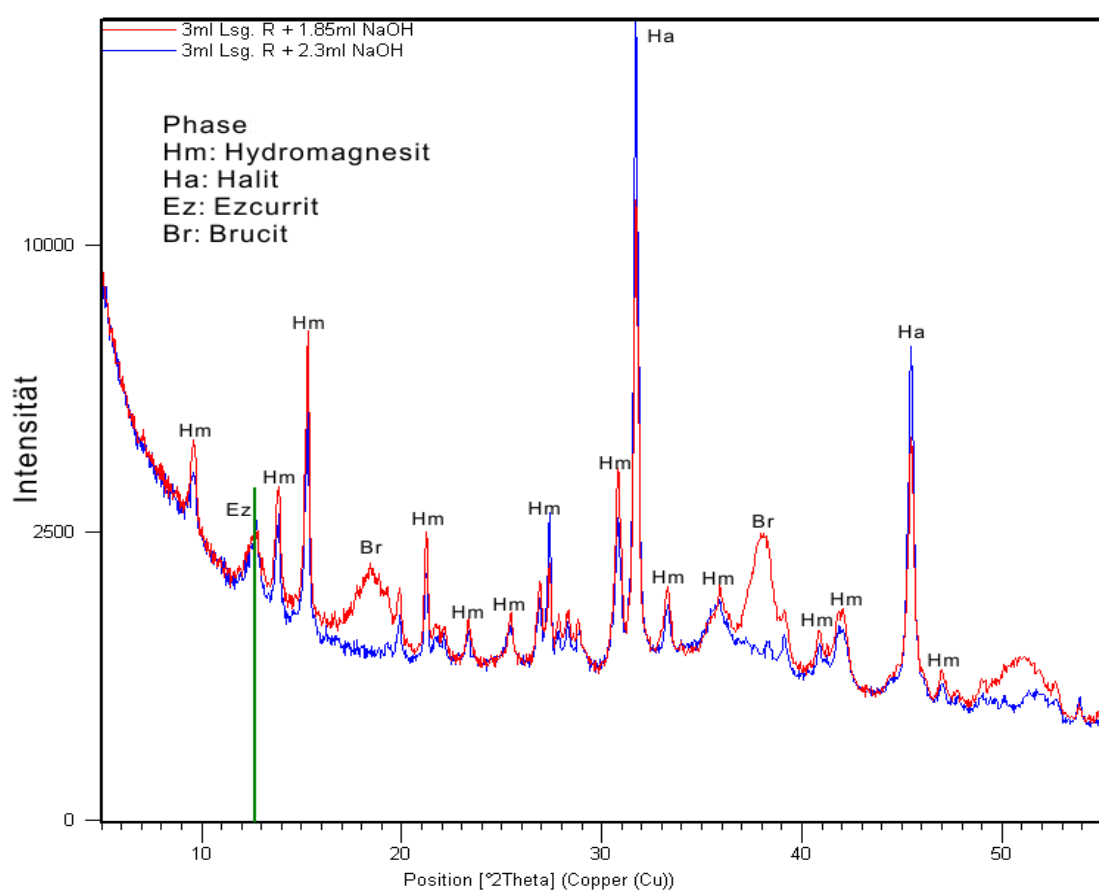


Abbildung 4.14: Ausschnitt (2 θ im Bereich 5-55 °) des Röntgendiffraktogramms von Versuch 38 (rot: 3 ml Lösung R+1.85 ml NaOH, blau: 3 ml Lösung R+2.3 ml NaOH, grüne Linie: Ezcurrit).

Da Lösung R kein Kalium enthält, wurde KOH zur Erhöhung des pH-Werts für den folgenden Versuch gewählt. Durch diesen Versuch (Versuchs-Nr.:40) konnte eine mögliche Borpolymerisierung entweder mit Mg oder K ausgeschlossen werden.

5 Diskussion

Gegenstand dieser Arbeit ist der Versuch, im Mg-reichen marinen Milieu der Salzablagerungen hochpolymerisierte Borate zu erzeugen. In der Natur ist das Heptaborat Boracit besonders häufig in Kali-Magnesium-Salzen nachweisbar. Bei den in Kapitel 5 durchgeführten Versuchen wurde kein Boracit gefunden. Die Polymerisierung des Bors zu Heptaboraten scheint bei diesen Versuchen (Eindunstungsversuch sowie Versuch bei höheren pH-Werten) nicht stattzufinden. Zwei Hexaborate konnte man in den Versuchen jedoch sicher nachweisen. Folgende Mg-Borate wurden nachgewiesen:

- Ascharit (bei Versuch mit 10 ml Lösung Q und 0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
- Inderit (bei Eindunstungsversuch)
- Aksait (bei hydrothermalen Versuchen mit Lösung R, Borsäure und MgCO_3 sowie bei Eindunstungsversuch mit Borsäure und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Darüber hinaus wurden Na-Borate häufig bei den Versuchen nachgewiesen, z. B. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) beim Eindunstungsversuch, und Ezcurrit ($\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bei hydrothermalen Versuchen.

Nach SCHINDLER *et al.* (2001) und HAWTHORNE (1996) wird ein pH-Wasseraktivitäts-Diagramm für alle Struktureinheiten der Boratminerale wie folgt (Abbildung 5.1) dargestellt. Die horizontale Achse entspricht der Wasseraktivität, die vertikale Achse dem pH-Wert; dargestellt sind die unterschiedlichen Bor-Komplexe. Die in Abbildung 5.1 in Weiß dargestellten Struktureinheiten sind meistens mit Ca, Na, sowie Fe und Sr verbunden. Die Struktureinheiten, die häufig mit dem Kation Mg vorkommen sind in der Abbildung 5.1 grau markiert. Die Struktureinheiten von $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ und $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^-$ wurden in den Experimenten dieser Arbeit als Minerale Inderit und Aksait mit dem Kation Magnesium nachgewiesen. Die Struktureinheit $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, die in der Natur als Hungchaoit ($\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}(\text{H}_2\text{O})_7$) vorkommt, wurde aus Ausgangsmaterialien von H_3BO_3 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nicht experimentell hergestellt. Auch $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ (Colemanit und Hydroboracit als Mineralen mit Kation Mg) wurde in allen Versuchen nicht nachgewiesen.

Struktureinheiten, die mit dem Kation Mg vorkommen, sind mit einer blauen Linie verbunden. Auf der Linie befindet sich ein Pfeil, entlang dieses Pfeils wurden erweiterte Versuche durchgeführt, um zu überprüfen, ob die entsprechenden Mg-Borate eine Vorstufe von Boracit sein könnten. Dazu wurden Versuche unter

Verwendung der als Ausgangsmaterialien zur Boracitbildung anzusehenden Minerale Colemanit, Hydroboracit mit der Struktur $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$, Aksait mit $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^-$, durchgeführt. Außerdem wurde Ascharit in Struktureinheit $[\text{BO}_2(\text{OH})]^{2-}$, welche nicht auf dem pH-Wasseraktivitäts-Diagramm dargestellt ist, als eventuelle Vorstufe zur Boracitbildung in Versuchen verwendet.

Eine mögliche Umbildung von dem in den Versuchen vorkommenden Hexaborat Aksait zum Heptaborat Boracit war bei mehreren Versuchen nicht erfolgreich, auch bei höhere pH-Werten bis 9.3 wurde keine Boracitbildung festgestellt. Durch die Keimbildungsversuche wurden auch die zumindest theoretisch sehr interessante Möglichkeit einer Aufwachsung vom Boracit und eine Umbildung der Mg-haltigen $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ -Borate Hydroboracit und Colemanit sowie von Ascharit $[\text{BO}_2(\text{OH})]^{2-}$ nicht erfolgreich umgesetzt. Im Eindunstungsversuch wurde keine Boracitbildung nach dem Auftreten vom Inderit im Laufe der Zeit in Bodenkörper nachgewiesen. Eine Umbildung von vorhanden Mg-Boraten mit niedriger Bor-Polymerisierung zur Hepta-Polymerisierung des Bors ist unter unterschiedlichen Bedingungen experimentell nicht realisiert worden.

Die Bildung und Umbildung der Borate erfolgt also offenbar sehr viel langsamer als von z. B. Salzen mit Chlorid. Da die Bildung der Borate über einen sehr langen Zeitraum erfolgt, kann man die in geologischen Zeiträumen ablaufende Abgrenzung von früh- und spät-diagenetischer Boracitbildung experimentell nicht in der Zeit (≤ 1 Jahr) darstellen, so dass der genaue Prozess nicht beschrieben werden kann.

Wie die Abbildung 5.1 zeigt, spielt der pH-Wert für die Komplexe der Borate eine große Rolle, jedoch ist nach SCHINDLER *et al.* (2001) und HAWTHORNE 1996 eine genaue Demarkation des pH-Wert-Bereiches für die einzelnen Borat-Struktureinheiten nicht möglich.

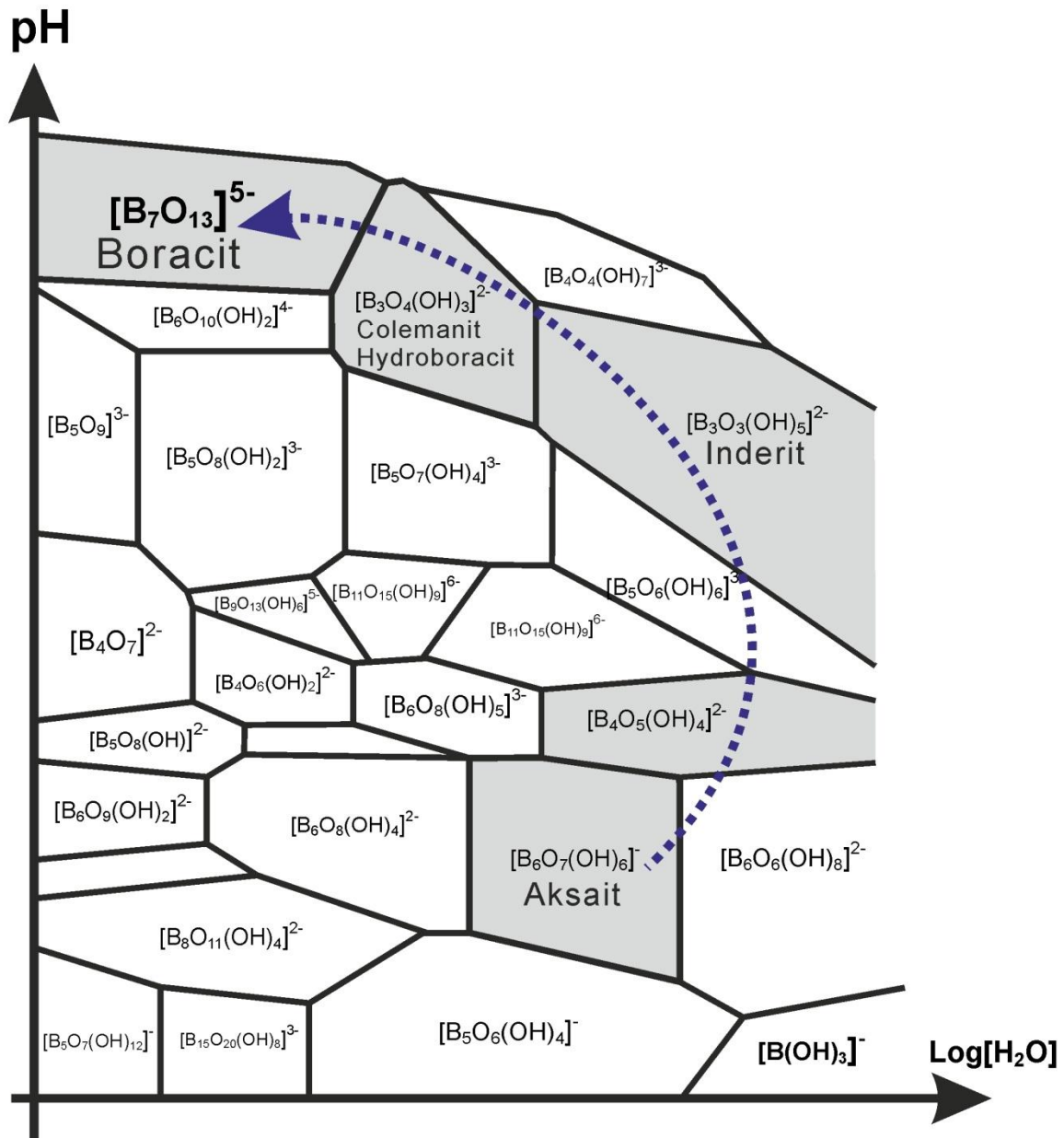
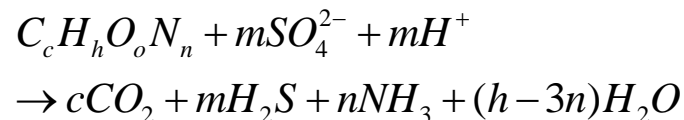


Abbildung 5.1: pH-Wasseraktivitäts-Diagramm mit Struktureinheiten verschiedener Boratminerale (modifiziert nach SCHINDLER *et al.* 2001 und HAWTHORNE 1996).

Wie diese Abbildung zeigt, befindet sich $[B_7O_{13}]^{5-}$ im oberen Bereich des pH-Werts (abgeschätzt bei 9 bis stark alkalisch). Jedoch ist ein sehr stark alkalisches Milieu in der $MgCl_2$ -führenden Salzformation (hier z. B. Asse) aufgrund der Hydrolyse von $MgCl_2$ mit Wasserzutritt nicht realistisch.

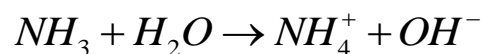
Der pH-Wert vom heutigen Meerwasser beträgt zwischen 7.8 bis 8.2. Eine große Änderung des pH-Werts des Meerwassers im permischen Meerwasser kann ausgeschlossen werden, dieses hängt von den gelösten Salzen sowie CO_2 ab; heute kann man davon ausgehen, dass die chemischen Hauptkomponenten im Zechstein-

Meer ähnlich der in modernen Ozeanen waren. Jedoch ist es möglich, lokal bei der Eindunstung des Meerwassers sehr alkalische Bedingungen zu erhalten. Eine solche Erscheinung kann erfolgen durch Mikroorganismen im oberen bis tiefen marinen Sedimenten. Die natürlichen organischen Verbindungen können mit Sulfat im anaeroben Milieu reagieren, und somit werden sie in Abwesenheit von Sauerstoff vollständig mineralisiert (nach Widdel 1988). Die Reaktion wird wie folgend dargestellt ($m=4c+h-2o-3n$):



Das SO_4^{2-} dieser Gleichung entspricht dem Anhydrit- bzw. Sulfatgehalt der Lösung. $C_c H_h O_o N_n$ steht für ein organisches Molekül, z. B. aus der Eiweisszersetzung. Es entsteht CO_2 , Schwefelwasserstoff (H_2S) und Ammoniak (NH_3) sowie etwas Wasser. Das H_2S kann mit gegebenenfalls in der Lösung befindlichem Eisen Pyrit bilden.

Die Reaktion von Ammoniak (NH_3) mit H_2O kann die Erhöhung des pH-Wert verursachen, wie in folgender Gleichung dargestellt ist:



Es ist deswegen wahrscheinlich, dass sich Boracit und andere Hexa- und Hepta-Borate während der Diagenese (früh- und nachdiagenetisch) im sehr stark alkalischen Milieu sehr lokal durch Zersetzung von natürlichen organischen Verbindungen bilden können.

Die Bildung von Hepta-Boraten (Boracit) und Penta- bzw. Hexaboraten ist neben der Wasseraktivität also grundsätzlich vom pH-Wert abhängig. Das gehäufte Auftreten von Boraten wie Ulexit und Kernit in kontinentalen Evaporiten und die Bildung von Boracit in marinen Evaporiten liegt nach den Ergebnissen der hier durchgeführten Experimente auch am pH-Wert der entsprechenden Lösungen: kontinentale Salzseen haben neben niedrigen B-Konzentrationen auch pH-Werte bis 9.1 (SUN *et al.* 1993; LIU *et al.* 2000). Dagegen liegt eine Mg-reiche Restlösung der marinen Evaporite, z. B. mit Zusammensetzung R, bei einem pH-Wert von 4 (siehe diese Arbeit). Es ist daher, wie beschrieben, nur durch organische Einträge (Flora, Fauna) möglich, in eindunstenden Meeresbecken lokal hohe pH-Werte zu erzeugen.

Die Möglichkeit der Boratbildung (Borat-Mineralen) aus dem in radioaktiven Abfällen enthaltenen Bor in den hochsalinaren Lösungen (vor allem vor Einlagerungskammer 12) des Bergwerks Asse ist in dieser Arbeit experimentell nicht nachweisbar. Als Komplexbildner ist mit dem Bor für aus den Abfällen ausgetretene Actiniden in hochsalinaren Lösungen zu rechnen. Es gibt mehrere Möglichkeiten, dass eine ganze Reihe von Komplexbildnern in Form von gelöster Borsäure oder Na-Boraten zur Komplexbildung für minore Actiniden (bzw. Transurane) zur Verfügung stehen könnten. Wenn borathaltige hochsalinare Lösungen mit solchen minoren Actiniden zur Reaktion kommen, könnten sich Komplexe bilden. Es wurde in der diese Arbeit begleitenden Master-Abschlussarbeit von KALANKE (2011) gezeigt, dass $\text{NpO}_2\text{P}_4\text{O}_7$ ein sehr stabiler Komplex bei ein pH-Wert von 7 ist, welches sich aus der Reaktion von $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ mit NpO^{2+} bildet.

Es soll zum Abschluss dieser Arbeit empfohlen werden, einige weitere Experimente zur Bildung von Borat-Mineralen durchzuführen. Dabei sind zu planen:

1. Lange Versuchszeiten, > 2 Jahre,
2. sehr niedrige Wasseraktivität, z. B. Lösung R oder Z,
3. möglichste alkalische Verhältnisse ohne Bildung von unerwünschten Sorelphasen,
4. der Eintrag von Peptiden in die experimentellen Lösungen, um eine diagenetische Eiweisszersetzung qualitativ zu simulieren.

6 Literatur

- BETECHTIN, A.G. (1971): Lehrbuch der speziellen Mineralogie. *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*. **3.Aufl.**, S. 465-473.
- BRAITSCH, O. (1962): Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen. *Springer-Verlag*, **3. Band**.
- BRAITSCH, O. (1971): Salt Deposits: Their Origin and Composition. *Springer-Verlag*.
- BOKII, G.B. & KRAVCHENKO, V.B. (1966): Crystal-chemical classification of borates. *Journal of structural chemistry*, **Vol. 7, Nr. 6**, S. 860-877.
- BUCHHEIM, B., MEYER, H., THOLEN, M. (2004): Bestimmung des Inventars an chemischen und chemotoxischen Stoffen in den eingelagerten radioaktiven Abfällen der Schachanlage Asse. *Abschlussbericht März 2004*. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Forschungsbergwerk Asse.
- BURNS, P.C. & HAWTHORNE, F.C. (1993a): Hydrogen bonding in colemantite: an X-RAY and structure-energy study. *Can. Mineral*, **31**, S. 297-304.
- BURNS, P.C. & HAWTHORNE, F.C. (1993b): Hydrogen bonding in meyerhofferite: an X-RAY and structure-energy study. *Can. Mineral*. **31**, S. 305-312.
- BURNS, P.C. & HAWTHORNE, F.C. (1994): Hydrogen bonding in tunellite. *Can. Mineral*. **32**, S. 387-396.
- CHRIST, C.L. (1960): Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals. *Am. Mineral*, **45**, S. 334-339.
- CHRIST, C.L. & CLARK, J.R. (1977): A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates. *Phys. Chem. Minerals*, **2**, S. 59-87.
- CLARK, J.R., APPLEMAN, D.E., CHRIST, C.L. (1964): Crystal chemistry and structure refinement of five hydrated calcium borates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, S. 73-95.
- CORAZZA, E. (1974): The crystal structure of kurnakovite: a refinement. *Acta Crystallogr.* **B30**, S. 2194-2199.
- CORAZZA, E. (1976): Inderite: crystal structure refinement and relationship with kurnakovite. *Acta Crystallogr.* **B32**, S. 1329-1333.
- COOPER, W.F., LARSEN, F.K., GIESE, R.F., COPPENS, P. (1973): Electron population analysis of accurate diffraction data. V. Structure and one-center charge refinement of the light-atom mineral kernite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Am. Minera.*, **58**, S.21-31.

- D'ANS, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, *Verlagsgesellschaft für Ackerbau mbH, Berlin*.
- D'ANS, J. & KÜHN, R. (1960): Bemerkungen zur Bildung und zu Umbildungen ozeaner Salzlagerstätten. *Kali u. Steinsalz* **3**, S. 69-84.
- D'ANS, J. & BEHRENDT, K-H. (1957): Über die Existenzbedingungen einiger Magensiumborate. *Kali u. Steinsalz*, **Juni. 1957**, S. 121-137.
- DAL NEGRO, A., MARTIN POZAS, J.M., UNGARETTI, L. (1975): The crystal structure of ameghinite. *Am Mineral.* **60**, S.879-883.
- DAL NEGRO, A., SABELLI, C., UNGARETTI, L. (1969): The crystal structure of mcallisterite, $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Accad. Nazionale dei Lincei, Rend. Classe. Sci. Fis. Mat. Nat.* **XLVII**, S. 353-364.
- DAL NEGRO, A., UNGARETTI, L., SABELLI, C. (1971): The crystal structure of aksaite. *American Mineralogist*, **56**, S. 1553-1566.
- DIBBERN (2010): Bewertung des Kenntnisstandes zum Stoffinventar der Kammer 12/750 der Schachanlage Asse und Hinweise zur Verbesserung der Aussagequalität. *ESK, 2010 Dez.*
<http://www.entsorgungskommission.de/downloads/unterlagenzurinventardiskussion.pdf>
- ELLENDORFF, B. (1999): Geochemische Untersuchungen an einzelnen Fluid Inclusions in Zechsteinevaporiten mittels Laser-Ramanspektrometrie, Ionenchromatographie und Laser-Ablation-ICP-Massenspektrometrie. *Dissertation*. S. 23.
- ENGELHARDT, W., FÜCHTBAUER, H., ZEMANN, J. (1956): Heidornit $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{Cl}(\text{SO}_4)_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$, ein neues Bormineral aus dem Zechsteinandrydit. *Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrog.*, **5**, S. 177-186.
- GAO, S., LUO, T.C., ZHANG, B.R., ZHANG, H.F., HAN, Y.W., ZHAO, Z.D., HU, Y.K. (1998): Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, S. 1959-1957.
- GARRETT, D.E. (2005): Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use. *Academic Press*, S. 255-273.
- GHOSE, S., WAN C., CLARK J. R. (1978): Ulexite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Structure refinement, polyanion, configuration, hydrogen bonding, and fiber optics. *American Mineralogist*, **63**, S. 160-171.
- DE GRAMONT, A. (1890): Production artificielle de la boracite par voie humide. *Bull. Soc. Min.* **13**, S. 245.

- Handbook of Mineralogy. *Mineralogical Society of America*.
<http://www.handbookofmineralogy.org/>
- HARDER, H. (1959): Contribution to the Geochemistry of Boron: II. Boron in Sediments. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen: II. Math.-Physik. K1.*, **No. 6**, S. 123-183.
- HAWTHORNE, F., BURNS, P.C., GRICE, J.D. (1996): The crystal chemistry of boron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **v. 33**, S. 41-115.
- HELLER, G. (1970): Darstellung und Systematisierung von Boraten und Polyboraten. *Fortschr. Chem. Forschung*, **15**, S. 206-280.
- HEINRICHS H., BRUMSACK H-J., LOFTFIELD, N., KÖNIG, N. (1986): Verbessertes Druckaufschlußsystem für biologische und anorganische Materialien. *Z Pflanzenernähr Boden* **149**, S. 350-353.
- HEINTZ, W. & RICHTER, G. (1860): Über künstlichen Boracit. *Annalen der Physik*, **Volume 186, Issue 8**, S. 613-621.
- HEYDORN, M., HENSEL, G., BRACKE, G. (2005): Beschreibung der Lagerbereiche der Abfälle. Auf www.endlager-asse.de Unterlagen zum Stilllegungskonzept des HMGU.
- VAN'T HOFF (1909): Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 2. Heft.
- VAN'T HOFF (1912): Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagers. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.h., S. 341.
- HURLBUT, C.S. & ARISTARAIN, L.F. (1967): Ezcurrite, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: A Restudy*. *Am. Mineral*, **52**, S. 1048-1059.
- INGRI, N. (1963): Equilibrium studies of polyanions containing BIII, SiIV, GeIV and VV. *Svensk Kem. Tidskr.* **75**, S. 3-34.
- JANDA, R. & HELLER, G. (1980): IR-und Ramanspectren isotop markerter Tetra- und Pentaborate. *Spectrochim. Acta* **A 30**, S. 997-1001.
- JÄNECKE, E. (1923): Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager. *Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt. –Ges.*, **Band 59**.
- JONA, F. (1959): Preparation and dielectric properties of synthetic boracite-like compounds. *J. phys.Chem.* **63**, S. 1750-1752.
- KLEBER, W., BAUTSCH, H.-J., KLIMM, D., BOHM, J. (1998): Einführung in die Kristallographie. Verlag Technik GmbH Berlin, **19. Auflage**, S. 214-228.

- KOGEL, J.E., TRIVEDI, N.C., BARKER, J.M., KRUKOWSK, S.T. (2006): Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses. *Society for Mining Metallurgy*, **7 edition**, S. 275-284.
- KONNERT, J., CLARK, J.R., CHRIST, C.L. (1970): Crystal structure of fabianite, $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$, and comparison with the structure of its synthetic dimorph. *Zeitschrift für Kristallographie*, **Bd. 132**, S.241-245.
- KROGH-MOE, J. (1967): A note on the structure of pinnoite. *Acta Cryst*, **23**, S. 500.
- LEVY, A.H. & LISENSKY, G.C. (1978): Crystal structures of sodium sulphate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction. *Acta Crystallogr.* **B34**, S. 3502-3510.
- LI, Y.H. (1982): A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, S. 2671-2675.
- LIU, W. G., XIAO, Y. K., PENG, Z. C., AN, Z. S., HE, X. X. (2000): Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 64**, S. 2177-2183.
- MATTENKLOTT, M. (1994): Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen, Kriterien für die Genese mariner Evaporite. *Dissertation, TU- Clausthal*. S. 74-112.
- MCDONOUGH, W.F. (2004): Compositional Model for the Earth's Core. In: Treatise on Geochemistry, *Elsevier, Amsterdam, The Netherlands*. **2**. S. 547-568.
- MENCHETTI, S., SABELLI, C., TROSTI-FERRONI, R. (1982): Probertite, $\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a Refinement. *Acta Cryst*, **B38**, S. 3072-3075.
- MENGEL, K. & LENNARTZ, R. (2008): Herkunft der kontaminierten Lösung vor Kammer 12 auf der 750-m-Sohle der Schachanlage Asse 2. *Bericht an das BMBF*.
- MENGEL, K. (2009): Erkundung und Bewertung der Herkunft und Genese der auf der 750- und der 775-m-Sohle des Endlagers für radioaktive Abfälle Asse auftretenden Salzlösungen und der in ihnen enthaltenen Radionuklide. *Bericht an das BMBF*.
http://www.bfs.de/en/endlager/asse/Studien/fu34a_erkundung_und_bewertung_salzloesungen.pdf
- MORGAN, V. & ERD, R.C. (1969): Minerals of the Kramer borate district, California California Division of Mines and Geology. *Mineral Information Service*: **22**: 152.
- OKRUSCH, M. & MATTHES, S. (2009): Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. *Springer* **8. Aufl.** S. 103-105, 373-377.

- POLINSKI, M.J., WANG, S., ALEKSEEV, E.V., DEPMEIER, W., ALBRECHT-SCHMITT, T.E. (2011): Bonding Changes in Plutonium (III) and Americium (III) Borates. *Angewandte Chemie international Edition*, **V. 50, Issue 38**, S. 8891-8894.
- POWELL, D.R., GAINES, D.F., ZERELLA, P.J., SMITH, R.A. (1991): Refinement of the structure of tincalconite. *Acta Crystallography*, **C47**, S. 2279-2282.
- PRECHT, H. & WITTJEN, B. (1881): Beiträge zur Kenntnis des Boracits. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **Volume 14, Issue 2**, S. 2134-2138.
- PROHL, H. (1998): Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Zusammensetzung gasförmiger Einschlüsse in Gesteinen des Salzstocks Gorleben. *Dissertation*. S. 15.
- RÖSLER, H.J. (1980): Lehrbuch der Mineralogie, *VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie*, **2. Auflage**, S. 723-731.
- RUDNIK, R.L. & GAO, S. (2004): Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry. *Elsevier, Amsterdam*, **3**, S. 1-64.
- SABELLI, C. & STOPPIANI, A. (1978): Refinement of the structure of hydroboracite. *Can. Mineral*, **16**, S. 75-80.
- SCHINDLER, M. & HAWTHORNE, F.C. (1998): The crystal structure of trembathite ($\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}_{1.43}\text{Mn}_{0.02}$) $\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, a mineral of the boracite group: an example of the insertion a cluster into a three-dimensional net. *Can. Mineral*, **36**, S. 1195-1201.
- SCHINDLER, M. & HAWTHORNE, F. (2001): A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxyl-hydrated oxysalt minerals. III. Paragenesis of borate minerals. *The Canadian Mineralogist*, **Vol. 39**, S. 1257-1274.
- SCHMID, H. (1965): Die Synthese von Boraziten mit Hilfe chemischer Transportreaktionen. *J.Phys.Chem.Solids*, *Pergamon Press 1965*, **Vol.26**, S. 973-988.
- SCHMIDT, E. (1959): Über die Auflösung von Boracit(Stassfurtit) in konzentrierten Magnesiumchloridlösungen.
- SCHMIDT, K. (2006): Geochemische Untersuchungen zur Herkunft salinarer Lösungen Sr- und Pb-Isotope als Tracer in Lösungen der Schachtanlage Asse. *Abschlussbericht 2006*. S. 64-65.
- SCHMIDT, C., THOMAS, R., HEINRICH, W. (2005): Boron speciation in aqueous fluids at 22 to 600 °C and 0.1 MPa to 2 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 69**, No.2, S. 275-281.

- SMITH, H.J., SPIVACK, A.J., STAUDIGEL, H., HART, S.R. (1995): The boron isotopic composition of altered oceanic crust. *Chemical Geology* **126**, S. 119-135. doi: 10.1016/S0012-821X(96)00209-9.
- Garrett, D.E. (2005): Borates-Handbook of deposits, processing, properties, and use. *Academic Press*. S. 51-108.
- STRUNZ, H. (1997): Classification of borate minerals. *Eur.J. Mineral*, **9**, S. 225-232.
- STRUNZ, H. & NICKEL, E.H. (2001): Strunz mineralogical tables. *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Ninth Edition*, S. 328-361.
- SUN, D. & LI, B. (1993): Origins of borates in the saline lakes of China. *Seventh Symp. Salt* **1**, S. 177-194.
- TAKÉUCHI, Y. & KUDOH, Y. (1975): Szaibelyite, $Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$: Crystal Structure, Pseudosymmetry, and Polymorphism. *American Mineralogist, Volume* **60**, S. 273-279.
- TEICHMANN, L., STOLZENBERG, G., FÖRSTER, B., STOCKMANN, N. (2006): Schutzfluidkonzept. Rev. 02.
- User Guide X'Pert System. Edition Notice: Second Edition, June 1992.
- VENGOSH, A., STARINSKY, A., KOLODNY, Y., CHIVAS, A. R., RAAB, M. (1992): Boron isotope variations during fractional evaporation of seawater: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, **V.20**, S. 135-154.
- VENGOSH, A., CHIVAS, A.R., STARINSKY, A., KOLODNY, Y., ZHANG, B.C., ZHANG, P.Y. (1995): Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China. *Chemical Geology* **120**, S. 135-154.
- VOLKMER, M. (2003): Basiswissen zum Thema Kernenergie. *Informationskreis KernEnergie*. S.23-38.
- TRÖGER, W. E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil II.: *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. Textband. 2. Aufl.*, S. 80-81.
- WANG, S., ALEKSEEV, E. V., MILLER, H. M., DEPMEIER, W., ALBRECHT-SCHMITT, T. E. (2010): Boronic Acid Flux Synthesis and Crystal Growth of Uranium and Neptunium Boronates and Borates: A low-temperature route to the First Neptunium (V) Borate. *Inorg. Chem.*, **49**, S. 9755-9757
- WALENTA, K. (1979): Admontite, a new borate mineral from the gypsum deposit Schildmauer near Admont in Styria (Austria). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **26**, S. 69-77.

- WIDDEL, F. (2002): Mikroorganismen des Meeres – Katalysatoren globaler Stoffkreisläufe. *Bayerische Akademie der Wissenschaften: Rundgespräche der Kommission für Ökologie* **23**, S. 67-83.
- YU, G., HARRISON, S.P., XUE, B. (2001): Lake status records from China: Data Base Documentation. *MPI-BGC Technology Report No. 4*, S. 191-195.
- ZARITSKIY, P. V. (1965): Boron mineralization in the Artemovka Formation in the Bakhmuta Depression of the Donents Basin. *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R. (Earth Sci. Sect.)* **149**, S. 157-159.
- ZACHARIASEN, W.H. (1954): The precise structure of orthoboric acid. *Acta Crystallogr.* **7**, S. 305-310.

7 Anhang

Tabellenverzeichnis

Tabelle A1: Zeitverlauf und die RDA-Messergebnisse.	I
---	---

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A1: Rohminerale (Ulexit, Heidornit, Ascharit und Hydroboracit)	XII
--	-----

Tabelle A1: Zeitverlauf und die RDA-Mesergebnisse. Vermutliche Phase: kursiv

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
06.05.10	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C/ 2 Wochen	Halit, Sylvin	Bodenkörper mit Ethanol 2mal gespült und bei 37 °C getrocknet
	50 ml Lösung R	+ 0.5 g H ₃ BO ₃			Halit, Bischofit, Ezcurrit	Bodenkörper mit Ethanol 2mal gespült und bei 37 °C getrocknet
	50 ml Schutzfluid	+ 0.5 g H ₃ BO ₃			Halit, Ezcurrit	Bodenkörper mit Ethanol 2mal gespült und bei 37 °C getrocknet
	50 ml Lösung C	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C/ 6 Monate	KCl, NaCl	Kristall im Bodenkörper, Bodenkörper mit Ethanol gespült
	50 ml Lösung C	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			KCl, NaCl	Bodenkörper mit Ethanol gespült und getrocknet bei 37 °C
	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl, Aksait	
	50 ml Lösung H	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl, Na-Mg-Sulfat	
	50 ml Lösung C	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇		65 °C/ 11 Monate	NaCl	Bodenkörper mit Wasser gespült, bis auf eine kleine aber ausreichende Menge für die RDA-Messung
	50 ml Lösung D	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			NaCl	
	50 ml Lösung H	+ 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇			MgSO ₄ ·6H ₂ O	

= Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
28.07.10	25 ml H ₃ BO ₃ Lsg.+	ca. 40 g MgCl ₂ ·6H ₂ O		25 °C/sofort	H ₃ BO ₃	Bodenkörper mit Ethanol gespült
02.08.10	50 ml MgCl ₂ - CaCl ₂ -Lsg. +	3 g Na ₂ B ₄ O ₇		25 °C/ 4 Tage	NaCl	Kristall im Bodenkörper, mit Ethanol gespült
					NaCl	Bodenkörper mit Ethanol gespült
14.08.10	500 ml Lösung R + 25 g heiss- gesättigte H ₃ BO ₃			37 °C/ 1 Woche	NaCl	Eindunstungsversuch, Bodenkörper mit Ethanol gespült
				37 °C/ 2 Wochen	NaCl	
				37 °C/ 5 Wochen	Carnallit	Eindunstungsversuch, Bodenkörper mit halbgesättigter MgCl ₂ -Lösung und Aceton gespült
				37 °C/ 6 Wochen	Kernit(Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O)	
				37 °C/ 7 Wochen	Kernit und Inderit(Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O)	
				37 °C/ 3 Monate	Na ₂ [BO ₂ (OH)]-hydrated sodium borate	
11.10.10	Ulexit			Ulexit, Aksait	Rohminerale-Messung zur Kontrolle der Keimbildungs-Versuche	
	Ascharit			Magnesit, Ascharit		
	Heidornit			Heidornit als Hauptkomponente		
	Hydroboracit			Hydroboracit		
	Boracit			Boracit, Carnallit		

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
18.10.10	4 g Na ₂ B ₄ O ₇ +	1 g CaCl ₂	≈6	25 °C/ 2 Tage	CaCl ₂ (H ₂ O) ₄ , NaCl	Bodenkörper mit Ethanol 2mal gespült und bei 37 °C getrocknet
		0.5 g MgCl ₂ 0.5 g CaCl ₂	≈6	25 °C/ 2 Tage	CaCl ₂ (H ₂ O) ₄ , CaMg ₂ Cl ₆ (H ₂ O) ₁₂	
21.10.10	4 g Na ₂ B ₄ O ₇ +	1 g CaCl ₂	≈6	25 °C/ 5 Tage	NaCl, Borax, CaCl ₂ · 2H ₂ O	1. Bodenkörper mit halbgesättigter MgCl ₂ (zuerst mit NaCl gesättigt, dann MgCl ₂ eingesetzt) - Lösung 2. und danach mit Ethanol gespült
		0.5 g MgCl ₂ 0.5 g CaCl ₂	≈6	25 °C/ 5 Tage	CaMg ₂ Cl ₆ (H ₂ O) ₁₂ -Tachyhydrit, NaCl, CaB ₂ O ₄ · 6H ₂ O	
21.10.10	10 ml Lösung Q + 0.5 g Na ₂ B ₄ O ₇ +			150 °C/ 3 Tage	KCl, NaCl, Kieserit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Ethanol gespült. In einer Probe wurde Ascharit gefunden.
					KCl, NaCl, Kieserit, Ascharit ,	
		13 mg Boracit (Pulver)			KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit	Hydrothermal-Versuch, Keimbildungs-Versuch, Filtrat mit Ethanol gespült.
		12 mg Boracit (Pulver)			KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit, Bora- cit	
		14 mg Boracit(Würfel)		150 °C/ 3 Tage	KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Ethanol gespült. Keine offensichtlichen Änderungen auf Boracit-Würfel durchs Mikroskop erkennbar
		8 mg Boracit(Würfel)			KCl, NaCl, Carnallit, Kieserit	
					Kieserit, Ascharit	Bodenkörper erneut 2mal sorgfältig mit Wasser gespült

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
24.10.10	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 + 25 g $MgCl_2$ +	100mg Ulexit		25 °C/ 42 Tage	Borsäure	Keimbildungs-Versuche, Bodenkörper mit Ethanol gespült
		50mg Ascharit			Borsäure, Kurnakovit	
		100mg Heidornit			Borsäure	
		100mg Hydroboracit			Borsäure	
		100mg Boracit			Boracit, Borsäure	
24.10.10	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 + 25 g $MgCl_2, CaCl_2$ +	100 mg Ulexit		25 °C/ 42 Tage	$B(OH)_3$, Ulexit,	Keimbildungs-Versuche, Bodenkörper mit Ethanol gespült
		50 mg Ascharit			Borsäure, Magnesit	
		100 mg Heidornit			$B(OH)_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
		100 mg Hydroboracit			Borsäure, Gips	
		100 mg Boracit			$B(OH)_3$, $Mg_3B_7O_{13}Cl$	
27.10.10	10 ml Lösung R + 0.5 g $Na_2B_4O_7$ +			100 °C/ 21 Tage	KCl, NaCl, Kieserit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Ethanol und Wasser gespült.
					KCl, NaCl, Kieserit	
		18.5 mg Boracit (Pulver)			Boracit, NaCl	Hydrothermal-Versuch, Keimbildungs-Versuch
	20 mg Boracit +	0.5 g $Na_2B_4O_7$			Peaks ähnlich wie bei den oberen Boraciten	Kontrollmessung mit Spülung um Peaks vom Boracit mit Peaks vom Boracit im Versuch zu vergleichen
		0.1 g $Na_2B_4O_7$			Peaks vom Boracit stark schwache Peaks vom Boracit	
	Boracit (winzig)	0.5 g $Na_2B_4O_7$				
	20 mg Boracit +	0.5 g $Na_2B_4O_7$			Boracit und $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	Probe ohne Spülung. Die Peaks von $Na_2B_4O_7$ deutlich, Peaks vom Boracit schwach

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen+Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
04.11.10	10 ml heissgesättigte H_3BO_3 +	0.436 g Ascharit		65 °C/ 5 Tage	H_3BO_3 , MgCO_3 , Ascharit	Bodenkörper mit Wasser gespült
05.11.10	100 ml heissgesättigte H_3BO_3 +	+ 50.36 g Bischofit + wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	7.17	37 °C/ 4 Tage	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Bischofit	Eindunstungsversuch Bodenkörper mit Ethanol und Wasser gespült
		+ 28.75 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.68	37 °C/ 20 Tage	Kieserit Inderit	
					$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Hydromagnesit	Kontrollmessung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$
09.11.10	50 ml heissgesättigte H_3BO_3 Lösung + ca. 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2.08	37 °C/ 10 Tage	Bischofit	Eindunstungsversuch , Bodenkörper mit Ethanol gespült
					Bischofit	
				37 °C/ 13 Tage	Bischofit	Bodenkörper kurz mit Wasser gespült
					H_3BO_3	Keine Eindunstung , kurz mit Wasser gespült
				37 °C/ 18 Tage	Bischofit	Filtrat lange mit Wasser gespült
		~5.5	37 °C/ 30 Tage	Bischofit, Aksait		
					Bischofit, Aksait	Bodenkörper ohne Spülung
					Bischofit, Aksait	
				37 °C/ 37 Tage	Bischofit, Aksait	Bodenkörper 2mal mit Wasser gespült

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
29.11.10	20 ml MgCl_2 -Lsg. + 1 g H_3BO_3 +	1 g Ascharit		65 °C/ 15 Tage	Keine Boracitbildung	Bodenkörper mit Wasser und Ethanol gespült
					H_3BO_3 , Bischofit	
	20 ml MgCl_2 -Lsg. + 1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +	1 g Ascharit			Keine Boracitbildung	
					Bischofit, NaCl, Aksait	
30.11.10	25 ml Lösung +	1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4.88	37 °C/ 6 Tage	Bischofit, NaCl, Aksait	Bodenkörper lange mit Wasser gespült
		2 g H_3BO_3	2.32		H_3BO_3	
16.12.10	150 ml heissgesättigte H_3BO_3 +	+ 50 g Bischofit + wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.91	37 °C/ 20 Tage	Bischofit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO	Bodenkörper kurz mit Wasser gespült
					lange Spülen $\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO	Bodenkörper mit Wasser 2 mal gespült
	2.3 g Rückstand aus EindV 09.11.10 +	1.8 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$		80 °C/ 20 Tage	Hauptsächlich Bischofit, wenig $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Bodenkörper mit Wasser kurz gespült
		0.5 ml H_2O			Brucit	Bodenkörper so lange gespült bis Bischofit fast aufgelöst
11.01.11	0.18 g Rückstand aus EindV 09.11.10 +	0.14 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$		90 °C/ 10 Tage	Ascharit- $\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Bodenkörper mit Wasser 2 mal gespült
		0.1 ml H_2O				
	10 ml Lösung D +	0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		90 °C/ 8 Tage	Aksait	Bodenkörper mit Wasser und Ethanol gespült
	5 ml Lösung D +	0.5 g H_3BO_3			H_3BO_3 , Bischofit	

Tabelle A1: Fortsetzung


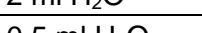
Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)			pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
17.01.11	2 ml H ₂ O	+2 g H ₃ BO ₃	+ 2 g Bischofit		180 °C/ 3 Tage	NaCl	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Wasser gespült
	0.5 ml H ₂ O					NaCl, Aksait	
						NaCl	
	2 ml H ₂ O	+2 g Na ₂ B ₄ O ₇				H ₃ BO ₃ , Bischofit, MgBO ₂ (OH)	
	0.5 ml H ₂ O					H ₃ BO ₃	
						H ₃ BO ₃ , Bischofit	
08.03.11	4 ml Lösung R + 0.2 g Kieserit + 0.2 g Carnallit + 0.2 g Halit +	+1 g Colemanit		80 °C/ 5 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Gips, Kieserit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Wasser gespült	
				80 °C/ 14 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Ascharit		
		+1 g Hydroboracit		80 °C/ 5 Tage	Hydroboracit, Anhydrit		
				80 °C/ 14 Tage	Hydroboracit, Anhydrit, Kieserit		
	Colemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O)					hauptsächlich Colemanit, CaB ₃ O ₃ (OH) ₅ ·4H ₂ O-Inyoit	Ausgangsmaterial-Messung
	Hydroboracit (CaMgB ₆ O ₈ (OH) ₆ ·3H ₂ O)					Gips, Hydroboracit (CaMgB ₆ O ₈ (OH) ₆ ·3H ₂ O)	

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
08.03.11	4 ml Lösung D +	1 g MgCO_3 0.2 g H_3BO_3		80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Wasser gespült
				14 Tage	H_3BO_3 , Hydromagnesit	
		0.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		5 Tage	Aksait, NaCl	
	3 ml Lösung R + 1.5 g Bischofit +	2 g MgCO_3 1 g H_3BO_3		80 °C/ 5 Tage	Bischofit, Hydromagnesit	
				14 Tage	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO, Bischofit	
17.03.11	2 ml Lösung R +	0.6 g MgCO_3 (k.) 0.4 g H_3BO_3		80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, Aksait, Magnesit	Hydrothermal-Versuch, Bodenkörper mit Wasser gespült
		0.4 g MgCO_3 (n.) 0.4 g H_3BO_3			Magnesit, H_3BO_3	
		0.6 g MgCO_3 (n.) 0.4 g H_3BO_3			Magnesit, Aksait	
		0.3 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.4 g H_3BO_3			$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO, Bischofit	
	0.3 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ +	0.4 g H_3BO_3			$\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_3BO_3	Kontrollmessung Ausgangsmaterial
	0.4 g MgCO_3 (k.) +	0.4 g H_3BO_3			Hydromagnesit, H_3BO_3 , Magnesit	
	0.4 g MgCO_3 (n.) +	0.4 g H_3BO_3			Hydromagnesit, H_3BO_3 , Magnesit	

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar	
29.03.11	3 ml Lösung R +	1.1 g MgCO ₃ (k.) 0.8 g H ₃ BO ₃		80 °C/ 7 Tage	Hydromagnesit, Aksait	Bodenkörper mit Wasser gespült	
		1.1 g MgCO ₃ (k.) 1.0 g H ₃ BO ₃					
		1.1 g MgCO ₃ (k.) 1.2 g H ₃ BO ₃					
30.03.11	4 ml Lösung R + 0.6 g Na ₂ B ₄ O ₇ + 0.6 g MgCO ₃ +	100 µl NaOH(30%)	6.76	80 °C/ 6 Tage	Hydromagnesit, Bischofit	Bodenkörper mit Wasser gespült	
				14 Tage	Hydromagnesit, Bischofit, NaCl		
		0.1 g Mg(OH) ₂	ca.6	80 °C/ 6 Tage	Hydromagnesit, Mg(OH) ₂ , Aksait		
				14 Tage	Hydromagnesit, NaCl Mg(OH) ₂ , Bischofit		
04.04.11	0.3 g Mg(OH) ₂	ca.7	80 °C/ 14 Tage	Hydromagnesit, NaCl, Mg(OH) ₂			
07.04.11	0.7 g H ₃ BO ₃ +	6 ml Lsg. R +	1.1 ml NaOH (65%)	6,29	80 °C/14 Tage	Halit, Bischofit	Bodenkörper mit Wasser gespült
			1.24 ml NaOH (65%)	7,12	80 °C/14 Tage	Halit, Bischofit	
11.04.11	3 ml Lösung R + 160 µl NaOH(65 %) +	0.91 g Rückstand (30 % Aksait + 70 % Hydromagnesit)	7.06	80 °C/ 3 Tage	Hydromagnesit, Magnesit	Bodenkörper mit Wasser gespült	

Tabelle A1: Fortsetzung

X

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
14.04.11	3 ml Lösung R + 1.85 ml NaOH(65 %) +	0.8 g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.30	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, NaCl, Ezcurrit, Mg(OH) ₂	pH > 9 Bodenkörper mit Wasser kurz gespült
	3 ml Lösung R + 1.3 ml NaOH(65 %) +	0.7 g Rückstand (47 % Aksait+ 53 % Hydromagnesit)	8.52	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, NaCl	pH < 9 Bodenkörper mit Wasser kurz gespült
	3 ml Lösung R + 2.3 ml NaOH(65 %) +	1.03 g Rückstand (49 % Aksait+ 51 % Hydromagnesit)	9.12	80 °C/ 5 Tage	Hydromagnesit, NaCl, Ezcurrit	pH > 9 Bodenkörper mit Wasser kurz gespült
09.05.11	4 ml Lösung R + 1.5 g H ₃ BO ₃ +	3 g Mg(OH) ₂	ca.6	60 °C/ 3 Tage	MgO, Mg(OH) ₂	Bodenkörper mit Wasser kurz gespült
		1.5 g Mg(HCO ₃) ₂	ca.6	60 °C/ 3 Tage	Hydromagnesit, Mcallisterit	
				60 °C/ 3 Tage	Hydromagnesit, Aksait	
		650 µl NaOH(65%)	ca.6	60 °C/ 7 Tage	H ₃ BO ₃ , Aksait	

Tabelle A1: Fortsetzung

Datum	Ausgangssubstanzen (Lösungen + Festkörper)		pH	T/t	Produkte (Festkörper)	Kommentar
21.05.11	6 ml Lösung R + 4.9 ml KOH(43 %) +	2.04g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.36	80 °C/ 4 Tage	Hydromagnesit	Hydrothermal-Versuch Bodenkörper mit Wasser gespült
	3ml Lösung R + 1.8ml KOH(43 %) +	0.87g Rückstand (30 % Aksait+ 70 % Hydromagnesit)	9.48	80 °C/ 4 Tage	Hydromagnesit	



Abbildung A1: Minerale Heidornit, Ulexit, Hydroboracit und Ascharit.



Abbildung A1: Minerale Kernit und Colemanit